

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

Odesa National University Herald

•
Вестник Одесского
национального университета

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія: Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Серія заснована у липні 2000 р.

Том 25, випуск 2(74) 2020

до 155-річчя

*Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова*

Одеса

ОНУ

2020

Засновник та видавець

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Відповідальний за випуск – Р. Є. Хома

Редакційна рада:

І. М. Коваль, д-р політ. наук (голова ред. ради); В. О. Іваниця, д-р біол. наук (заступник голови ред. ради); С. М. Андрієвський, д-р фіз.-мат. наук; В. В. Глебов, канд. іст. наук; Л. М. Голубенко, канд. філол. наук; Л. М. Дунаєва, д-р політ. наук; В. В. Заморов, канд. біол. наук; О. В. Запорожченко, канд. біол. наук; О. А. Іванова, д-р наук із соц. комунікацій; В. Є. Круглов, канд. фіз.-мат. наук; В. Г. Кушнір, д-р іст. наук; В. В. Менчук, канд. хім. наук; М. О. Подрезова, директор Наукової бібліотеки; Л. М. Солдаткіна, канд. хім. наук; В. І. Труба, канд. юрид. наук; В. М. Хмарський, д-р іст. наук; Є. А. Черкез, д-р геол.-мінерал. наук; Є. М. Черноіваненко, д-р філол. наук.

Редакційна колегія журналу:

І. Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (головний редактор); Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (науковий редактор); В. М. Амірханов, д-р хім. наук, професор; В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; В. П. Антонович, д-р хім. наук, професор; А. А. Еннан, д-р хім. наук, професор; Ю. В. Ішков, д-р хім. наук, ст. науков. співр.; Г. Л. Камалов, акад. НАН України, д-р хім. наук, професор; Т. В. Кокшарова, д-р хім. наук, доцент; В. Є. Кузьмін, чл.-кор. НАН України, д-р хім. наук, професор; О. Е. Марцинко, д-р хім. наук, професор; О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; О. В. Штеменко, д-р хім. наук, професор; Р. Є. Хома, д-р хім. наук, доцент (відповідальний секретар); Н. Ф. Федько, канд. хім. наук, доцент (технічний секретар)

Закордонні члени редакційної колегії журналу:

Ataman Osman, Dr., Emeritus Professor, Turkey; Bazel Yaroslav, DrSc., Full Professor, Košice, Slovakia; Gucer Seref, Dr., Emeritus Professor, Bursa, Turkey; Gulea Aurelian, Dr, Full Professor, Chişinău, Moldova; Lukov Vladimir, Dr, Full Professor, Rostov-on-Don, Russian Federation; Muratov Eugen, Dr, Research Assistant Professor, NC, USA; Nefedov Sergey, DrSc., Full Professor, Moscow, Russian Federation; Panyushkin Viktor, Dr, Full Professor, Krasnodar, Russian Federation; Tetko Igor, Dr, Professor, Muenchen, Germany; Timco Grigore, Dr, Senior science researcher, Manchester, United Kingdom; Varnek Alexandre, Dr, Full Professor, Strasbourg, France

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації

Серія KB № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Протокол № 6 від 25 лютого 2020 р.

Відповідно до наказу МОН України № 975 від 11.07.2019 р.
науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія»
входить до Переліку наукових фахових видань України (категорія «Б»).

ЗМІСТ

І. Й. Сейфулліна, О. А. Чебаненко, О. Е. Марцинко, О. Г. Песарогло СКЛАД, СТРУКТУРА ТА ФАРМАКОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ РІЗНОМЕТАЛЬНИХ БІС(ЦИТРАТО)ГЕРМАНАТНИХ(СТАНАТНИХ) КОМПЛЕКСІВ	6
Т. Л. Ракитська, Л. А. Раскола РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ НАНЕСЕНИМИ НА АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ ХЛОРИДАМИ Cu(II), Co(II), Mn(II)	22
В. Ф. Зінченко, І. Р. Магунов, Г. В. Вольчак, О. В. Мозкова, С. В. Кулешов КОМПОЗИТИ СИСТЕМ ГЕРМАНІЙ – ОКСИД МЕТАЛУ (М – In, Ge, Sn) – ОКСИД БОРУ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНОЇ ОПТИКИ ІЧ ДІАПАЗОНУ СПЕКТРУ	32
А. В. Сліпкань, Д. Є. Китова, О. В. Штеменко ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТОК ЦИРКОНІЙ ГІДРОГЕНФОСФАТУ, НАВАНТАЖЕНИХ СИСТЕМОЮ РЕНІЙ(III)/ЦИС-ПЛАТИН	44
Т. А. Остап'юк, І. А. Івашенко, І. Д. Олексєюк, О. Ф. Змій ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ Cu ₂ Se – CdSe – Sb ₂ Se ₃	54
І. І. Гайдаржи, Л. А. Мотняк, Б. В. Куншенко ВЗАЄМОДІЯ ЕСТЕРІВ 2,4- ТА 3,4-БІС(ТРИФТОРАЦЕТОКСИ)БЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ З ЧОТИРИФТОРИСТОЮ СІРКОЮ В РОЗЧИНІ БЕЗВОДНОГО ФТОРИСТОГО ВОДНЮ	66
С. О. Коновалова, А. П. Авдєєнко ВЗАЄМОДІЯ О-АРИЛ(МЕТИЛ)СУЛЬФОНАТІВ 1,4-ХІНОНМОНООКСИМІВ З ГІДРАЗІНАМИ	74
Н. Ф. Федько МЕТОДИ ОТРИМАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ НАФТАЛЕВИХ АНГІДРИДІВ З 1,2-ДІАМІНАМИ (ОГЛЯД)	82
О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька, Д. В. Снігур, Т. М. Щербакова, К. В. Бєвзюк, К. В. Снігур ІОНІЗАЦІЯ ДЕЯКИХ НІТРОГЕНОВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ У ВОДНО-ЕТАНОЛЬНИХ І ВОДНО-АЦЕТОНОВИХ РОЗЧИНАХ	97
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	103

СОДЕРЖАНИЕ

И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, Е. А. Чебаненко, А. Г. Песарогло СОСТАВ, СТРУКТУРА И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ РАЗНОМЕТАЛЛЬНЫХ БИС(ЦИТРАТО)ГЕРМАНАТНЫХ(СТАННАТНЫХ) КОМПЛЕКСОВ	6
Т. Л. Ракитская, Л. А. Раскола РАЗЛОЖЕНИЕ ОЗОНА НАНЕСЕННЫМИ НА АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ХЛОРИДАМИ Cu(II), Co(II), Mn(II)	22
В. Ф. Зинченко, И. Р. Магунов, А. В. Вольчак, О. В. Мозговая, С. В. Кулешов КОМПОЗИТЫ СИСТЕМ ГЕРМАНИЙ – ОКСИД МЕТАЛЛА (M – In, Ge, Sn) – ОКСИД БОРА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ОПТИКИ ИК ДИАПАЗОНА СПЕКТРА	32
А. В. Слипкань, Д. Е. Китова, А. В. Штеменко ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ ЦИРКОНИЙ ГИДРОФОСФАТА, НАГРУЖЕННЫХ СИСТЕМОЙ РЕНИЙ(III)/ЦИС-ПЛАТИН.....	44
Т. А. Остапюк, И. А. Иващенко, И. Д. Алексеюк, О. Ф. Змий ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $Cu_2Se - CdSe - Sb_2Se_3$	54
И. И. Гайдаржи, Л. А. Мотняк, Б. В. Куншенко ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭФИРОВ 2,4- И 3,4-БИС(ТРИФТОРАЦЕТОКСИ) БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ С ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОЙ СЕРОЙ В РАСТВОРЕ БЕЗВОДНОГО ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА	66
С. А. Коновалова, А. П. Авдеев ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ О-АРИЛ(МЕТИЛ)СУЛЬФОНАТОВ 1,4-ХИНОНМОНООКСИМОВ С ГИДРАЗИНАМИ	74
Н. Ф. Федько МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАФТАЛЕВЫХ АНГИДРИДОВ С 1,2-ДИАМИНАМИ (ОБЗОР).....	82
А. Н. Чеботарёв, Е. М. Рахлицкая, Д. В. Снигур, Т. М. Щербакова, Е. В. Бевзюк, К. В. Снигур ИОНИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ И ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРАХ ...	97
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	103

CONTENT

I. I. Seifullina, E. A. Chebanenko, E. E. Martsinko, A. G. Pesaroglo COMPOSITION, STRUCTURE AND PHARMACOLOGICAL ACTIVITY OF DIFFERENT-METAL BIS(CITRATO)GERMANATE(STANNATE) COMPLEXES	6
T. L. Rakitskaya, L. A. Raskola OZONE DECOMPOSITION OVER ACTIVE COAL ANCHORED Cu(II), Co(II), or Mn(II) CHLORIDES	22
V. F. Zinchenko, I. R. Magunov, G. V. Volchak, O. V. Mozkova, S. V. Kuleshov COMPOSITES OF THE SYSTEMS GERMANIUM – METAL (M – In, Ge, Sn) OXIDE – BORON OXIDE AS PROSPECTIVE MATERIALS FOR INTERFERENCE OPTICS OF AN IR SPECTRUM RANGE	32
A. V. Slipkan, D. E. Kytova, O. V. Shtemenko BASIC CHARACTERISTICS OF ZIRCONIUM PHOSPHATE NANOPARTICLES LOADED WITH RHENIUM(III) / CISPLATIN SYSTEM.....	44
T. A. Ostapyuk, I. A. Ivashchenko, I. D. Olekseyuk, O. F. Zmiy PHASE EQUILIBRIUM IN THE Cu ₂ Se – CdSe – Sb ₂ Se ₃ QUASITERNARY SYSTEM	54
I. I. Gaidarzh, L. A. Motnyak, B. V. Kunshenko INTERACTION OF 2,4- AND 3,4-BIS(TRIFLUOROACETOXY)BENZOATES WITH SULFUR TETRAFLUORIDE IN ANHYDROUS HYDROGEN FLUORIDE SOLUTION	66
S. A. Konovalova, A. P. Avdeenko, E. N. Lysenko, A. L. Yusina REACTION OF O-ARYL(METHYL)SULFONATES OF 1,4-QUINONE MONOOXIMES WITH HYDRAZINES	74
N. F. Fed'ko SYNTHETIC METHODS, PROPERTIES AND APPLICATION OF CONDENSATION PRODUCTS OF 1,8-NAPHTHALIC ANHYDRIDES WITH 1,2-DIAMINES (A REVIEW)	82
A. N. Chebotarev, E. M. Rakhlytskaya, D. V. Snigur, T. M. Scherbakova, K. V. Bevziuk, K. V. Snihur IONIZATION OF SOME NITROGEN-CONTAINING ORGANIC BASES IN WATER- ETHANOL AND WATER-ACETONE MEDIA	97
INFORMATION FOR AUTHORS	103

УДК 541.49+546.814

И. И. Сейфуллина¹, Е. Э. Марцинко¹, Е. А. Чебаненко¹, А. Г. Песарогло²¹Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082²Одесский государственный аграрный университет, кафедра садоводства,
виноградарства, биологии и химии, ул. Канатная, 99, Одесса, 65039

СОСТАВ, СТРУКТУРА И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ РАЗНОМЕТАЛЛЬНЫХ БИС(ЦИТРАТО)- ГЕРМАНАТНЫХ(СТАННАТНЫХ) КОМПЛЕКСОВ

В данной обзорной статье обобщены результаты исследования состава, структуры и фармакологической активности родственных разнометалльных комплексов катион-анионного типа с бис(цитрато)германатным(станнатным) анионом и гексааквационом второго металла $[M(H_2O)_6][Ge(HCit)_2] \cdot nH_2O$ и $[M(H_2O)_6][Sn(HCit)_2] \cdot nH_2O$, где $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$, $n=2-4$. Все соединения являются низкотоксичными. Они характеризуются широким спектром фармакологической активности (нейротропная, антистафилококковая, противовирусная, антигипоксическая, церебропротекторная). Анализ полученных результатов показал, что степень и характеристика того или иного вида фармакологического действия изученных препаратов определяют ионы металлов, входящие в состав комплексного катиона и аниона, а также их сочетание. Установлена взаимосвязь между составом, структурой и фармакологической активностью комплексов.

Ключевые слова: германий, олово, 3d-металлы, лимонная кислота, разнометалльные комплексы, острая токсичность, фармакологическая активность.

Разработка и создание лекарственных препаратов на основе биокоординационных соединений эссенциальных элементов на сегодняшний день относится к числу наиболее перспективных направлений развития бионеорганической, медицинской химии.

Впервые в ОНУ имени И.И. Мечникова в рамках научной школы кафедры общей химии и полимеров (факультет химии и фармации) реализована идея получения нового класса разнометалльных координационных соединений, содержащих три биологически активных составляющих: Ge^{4+} либо Sn^{4+} – ион второго металла ($Ag^+, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) – гидроксикарбоновая кислота (лимонная, яблочная, винная, ксиларовая) [1-9].

Возникает вопрос: почему были выбраны именно они? Согласно данным [10, 11] прием натриевых солей германия повышает концентрацию красных кровяных телец, что характерно для биологических стимуляторов. Жизненная необходимость ультрамикродоз германия для нормального функционирования иммунной системы была признана всемирной организацией здравоохранения [12]. Олово входит в состав желудочного фермента – гастриина, является электронным аналогом германия. Германий- и оловоорганические соединения обладают разнообразной биологической активностью по отношению к живым организмам [13, 14].

Гидроксикарбоновые кислоты, выбранные в качестве биолигандов, находят широкое применение в медицинской практике, фармации [15], а ионы вторых ме-

таллов – относятся к макро- и микроэлементам, существующим в организме и активно участвующим во всех жизненно важных процессах [14, 16].

На их основе нами получен значительный ряд разнометалльных комплексов, большинство из которых относятся к низкотоксичным и характеризуются фармакологической активностью разного типа [1, 17-19]. Таким образом, была подтверждена гипотеза о том, что сочетание в одной молекуле двух разных ионов металлов и биолганда, проявляющих разные виды активности, приведет к синергизму их действия, снижению токсичности и расширению спектра фармакологического действия.

Принимая во внимание большой объем полученных экспериментальных данных, в настоящей работе мы ограничились информацией о разнометалльных бис(цитрато)германатах(станнатах). Толчком к такому исследованию послужили особенности свойств лимонной кислоты, как промежуточного продукта метаболического цикла трикарбоновых кислот, играющего главную роль в системе биохимических реакций клеточного дыхания, а также соединения, проявляющего детоксикационную, антиоксидантную, иммуномодулирующую, бактерицидную активность [15, 20]. Определены условия образования гетерометаллических комплексов в системах GeO_2 (GeCl_4 , SnCl_4) – лимонная кислота (H_4Cit) – $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (FeSO_4 , AgNO_3) – H_2O ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), получена их полная физико-химическая характеристика, установлена молекулярная и кристаллическая структура [1-5, 21].

С катионами двухвалентных металлов образуются одинаковые по составу и структуре комплексы катион-анионного типа с бис(цитрато)германатным(станнатным) анионом и гексааквакатионом второго металла $[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}' = \text{Mg}$, Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , $n=2-4$ (рис. 1) [1-3].

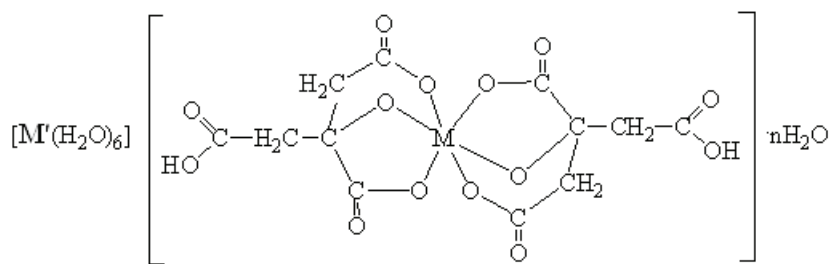


Рис. 1. Схема строения гетерометаллических бис(цитрато)германатов(станнатов);
 $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{M}' = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$, $n=2-4$.

Fig. 1. Scheme of the structure of different-metal bis(citrate)germanates(stannates);
 $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{M}' = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$, $n=2-4$.

Комплексное соединение с серебром представляет собой координационный полимер $\{[\text{Ag}_2\text{Ge}(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, состоящий из следующих структурных фрагментов (рис. 2) [4].

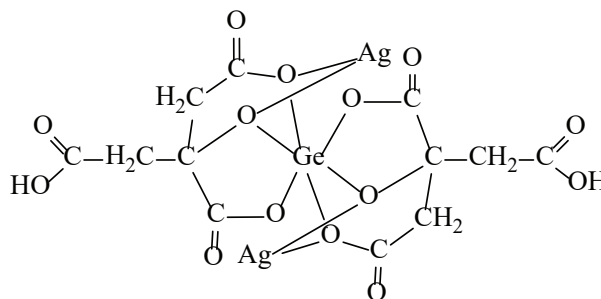


Рис. 2. Схема строения структурного фрагмента координационного полимера $\{[Ag_2Ge(HCit)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$

Fig. 2. Scheme of a structural fragment of coordination polymer $\{[Ag_2Ge(HCit)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$

Острая токсичность

Обязательным условием использования новых соединений в медицинской практике является определение их токсичности (табл. 1). В соответствии с расчетами показателей безопасности исследованных соединений (острая токсичность, диапазон смертельных доз, суммарный показатель токсичности) изученные бис(цитрато)германаты(станнаты) не представляют опасности и реальной угрозы возникновения и развития смертельного отравления. Экстраполяция полученных параметров на человека показала, что соединения относятся к безопасным при пероральном и инъекционном путях введения [22, 23].

Это послужило основанием для выбора направлений исследования указанных комплексов как наиболее перспективных объектов для создания лекарственных препаратов, отвечающих современным требованиям.

В результате такого исследования нам, как синтетикам – специалистам в области химии координационных соединений, важно было не только провести скрининг на проявление различных видов биологической активности впервые полученных комплексов. Главное было доказать, что индивидуальность каждого разнометалльного комплекса как лекарственной субстанции проявляется в совместном действии катиона и аниона, их взаимном влиянии, потенцировании и синергизме. Это особенно интересно продемонстрировать на примере изоструктурных бис(цитрато)германатов(станнатов) (табл. 1), которые подобны по физико-химическим свойствам, но отличаются между собой составом катионов либо анионов. Поэтому любая их замена должна приводить к изменению проявляемой соединениями биологической активности.

Наиболее ярко нам удалось это показать при сравнении фармакологического профиля четырех бис(цитрато)германатов(станнатов) **Mg-Ge**, **Co-Ge**, **Mg-Sn** и **Co-Sn**, на примере проявляемых ими различных видов активности – нейротропной, антистафилококковой, противовирусной и др.

Таблица 1

**Острая токсичность бис(цитрато)германатов(станнатов)
при разных способах введения 1 % водных растворов крысам [23, 24]**

Table 1

**Acute toxicity of bis (citrato)germanates(stannates) with different methods
of injection of 1 % aqueous solutions to rats**

№ комплекса (обозначение)	Формула комплекса (без молекул кристаллизационной воды)	Внутривенное введение		Пероральное введение	
		LD ₅₀ , мг/кг	Класс токсичности [22]	LD ₅₀ , мг/кг	Класс токсичности [22]
1 (Mg-Ge)	[Mg(H ₂ O) ₆][Ge(HCit) ₂]	3049,55 ±42,54	6 (относитель- но безвредно)	4650,0 ±68,88	4 (мало токсично)
2 (Mn-Ge)	[Mn(H ₂ O) ₆][Ge(HCit) ₂]	566,00 ±45,00	4 (мало токсично)		
3 (Fe-Ge)	[Fe(H ₂ O) ₆][Ge(HCit) ₂]	263,00 ±36,00	4 (мало токсично)		
4 (Co-Ge)	[Co(H ₂ O) ₆][Ge(HCit) ₂]	185,00 ±4,23	4 (мало токсично)	1748,86 ±28,77	4 (мало токсично)
5 (Cu-Ge)	[Cu(H ₂ O) ₆][Ge(HCit) ₂]	45,00 ±3,50	3 (умеренно токсично)		
6 (Zn-Ge)	[Zn(H ₂ O) ₆][Ge(HCit) ₂]	89,80 ±7,10	3 (умеренно токсично)		
7 (Mg-Sn)	[Mg(H ₂ O) ₆][Sn(HCit) ₂]	2370,74 ±46,22	5 (практически нетоксично)	3791,63 ±75,31	4 (мало токсично)
8 (Co-Sn)	[Co(H ₂ O) ₆][Sn(HCit) ₂]	206,63 ±4,41	4 (мало токсично)	1836,76 ±28,83	4 (мало токсично)

Нейротропная активность

Особая необходимость в лекарственных препаратах на основе биокорди-
национных соединений существует в тех случаях, когда заболевания сопровожда-
ются нарушением баланса биометаллов [16] и возникает проблема его коррекции,
что весьма характерно для нейроинфекций. С учетом того, что ионы металлов в
живом организме существуют в виде «эндогенных» комплексов с природными
метаболитами, к которым относится и лимонная кислота, постоянство металло-
лигандного гомеостаза тем более целесообразно поддерживать с использованием
выбранных «экзогенных» бис(цитрато)германатов(станнатов) [17, 18].

На сегодняшний день ситуация усугубляется тем, что постоянно наблюдается
рост заболеваний нервной системы, из них 40 % – нейроинфекции, которые ха-
рактеризуются тяжелым протеканием, частым развитием осложнений. Это про-

исходит на фоне увеличения резистентности, снижения эффективности антибиотиков, а также роста числа людей с первичным и вторичным иммунодефицитом [24]. В связи с этим возникает необходимость создания таких препаратов, которые могли бы одновременно влиять на протекание нейроинфекционного процесса, а также предупреждать и ликвидировать его осложнения.

В связи с вышесказанным, нами было изучено влияние бис(цитрато)германатов(станнатов) **Mg-Ge**, **Co-Ge**, **Mg-Sn** и **Co-Sn** на нервную систему. Так, в тесте «открытое поле» на крысах соединения показали дозозависимое депримирующее нейротропное действие ($1/80 > 1/110 \text{ LD}_{50}$). По динамике развития и силе гиполокомоторного эффекта наибольшую активность проявили комплексы **Co-Ge**, **Mg-Sn** в дозах $1/110$ и $1/80 \text{ LD}_{50}$, т.е. в среднем в 1,5 раза меньше по сравнению с контролем в течение 6 часов наблюдения [24].

Все соединения проявили себя как антагонисты по отношению к сульфату амфетамина (возбуждающее средство, дофамино-, адреномиметик), активность уменьшается в ряду: **Co-Sn** > **Mg-Sn** > **Co-Ge** > **Mg-Ge**. Дозозависимое потенцирование действия диазепама подтвердило их противотревожную активность, причем более существенную у германатов (**Mg-Ge** > **Co-Ge** > **Mg-Sn** > **Co-Sn**). Учитывая противоположность приведенных рядов по силе взаимодействия с амфетамином и при совместном введении с диазепамом, несмотря на однонаправленность действия всех компонентов, был сделан вывод, что механизм развития этих эффектов разный: станнатам присуще дофамино- и адреноблокирующее действие, а германатам – ГАМК-миметический эффект.

Соединения не проявили собственного гипнотического эффекта, однако отличались по выразительности потенцирования и пролонгирования тиопенталового сна у крыс **Co-Ge** > **Mg-Ge** > **Mg-Sn** > **Co-Sn** [25]. Эти данные согласуются и подтверждают ГАМК-миметический механизм реализации нейротропных эффектов, в первую очередь германатов [25].

Бис(цитрато)германаты(станнаты) по-разному влияли на эмоциональное поведение животных. Германаты проявляли антиагрессивное действие, наибольшее у **Co-Ge** (через 6 часов комплекс снижал агрессию в 2,3 раза по сравнению с контролем, эффект сохранялся в течение всего эксперимента независимо от дозы). Станнаты, в отличие от германатов, с увеличением дозы проявляли проагрессивное действие.

В конфликтной ситуации у всех соединений наблюдалось противотревожное и седативное действие, наиболее существенное у **Co-Ge** [26]. Германаты в широком диапазоне доз характеризовались выразительной ноотропной активностью. В сравнении с контролем (препарат аминалон) **Co-Ge** ($1/135 \text{ LD}_{50}$) выявил аналогичную или значительно большую активность и достоверно улучшал процесс обучения животных на 22,7 %. Станнаты в той же дозе улучшали обучение и кратковременную память на уровне аминалона, однако с увеличением дозы наблюдалось ухудшение формирования условного рефлекса и долгосрочной памяти [26].

Станнаты дозозависимо ($1/80 > 1/135 \text{ LD}_{50}$) уменьшали апоморфин-индуцированное стереотипичное поведение крыс **Co-Sn** > **Mg-Sn**. Германаты практически не влияли на данный показатель. Комплексы уменьшали мышечный тонус и координацию движения животных, замена германия на олово приводила к увеличению миорелаксантного влияния [26].

При моделировании судорог с помощью ацетилхолина комплекс **Mg-Ge** проявлял выраженное *противосудорожное действие* и защищал крыс от развития ацетилхолиновых корчей. В максимальной дозе LD₅₀ комплекс **Mg-Ge** оказывал противосудорожное действие по отношению к острым генерализованным коразол-вызванным судорогам и не влиял на выраженность пилокарпин- и каинат-вызванных [27].

Антистафилококковая активность

Золотистый стафилококк давно признан самым распространенным возбудителем многих болезней человека, стафилококковые инфекции регулярно возникают у госпитализированных пациентов и имеют тяжелые последствия, несмотря на антибиотикотерапию [28, 29]. Именно поэтому поиск антистафилококковых средств среди новых соединений является актуальной задачей химиков и фармакологов.

Результаты изучения антистафилококковой активности *in vitro* на культуре чувствительного к антибиотикам штамма *S. aureus* ATCC 25923 показали, что по выразительности антибактериальной активности соединения располагались таким образом: **Co-Ge** > **Co-Sn** > **Mg-Ge** > **Mg-Sn** [30].

В дальнейшем более детально исследовались соединения кобальта **Co-Ge**, **Co-Sn**, в том числе и их влияние на умеренно устойчивый к антибиотикам штамм *S. aureus* 2781 и устойчивый, мультирезистентный штамм *S. aureus* Кунда. Данные штаммы оказались чувствительны к указанным комплексам в дозах 700 и 1000 мкг/мл, причем **Co-Ge** в концентрации 700,0, 600,0 и 500,0 мкг/мл тормозил рост штамма *S. aureus* 2781 на 82,76, 71,38 и 37,93 % соответственно [30].

Установлено, что при применении данных координационных соединений в сочетании с бензилпенициллином натрия (БПН) наблюдается подавление роста штаммов *S. aureus* ATCC 25923 и *S. aureus* Кунда больше, чем при раздельном введении (потенцирование действия). При одновременном применении **Co-Ge** (400,0 мкг/мл) и БПН (0,05 и 0,025 мкг/мл) отмечался эффект потенцирования действия – угнетение штамма *S. aureus* ATCC 25923 на 81,08 %. Совместное применение соединения **Co-Sn** и БПН не приводило к существенному торможению роста штамма *S. aureus* ATCC 25923 [30]. Комбинации **Co-Ge** либо **Co-Sn** (800,0 мкг/мл) – БПН (10,0 мкг/мл) подавляли рост штамма *S. aureus* Кунда на 84,64 и 76,43 % соответственно [30].

Таким образом, бис(цитрато)германаты(станнаты) являются перспективными для применения в качестве антистафилококковых средств, том числе и совместно с известными антибиотиками, для лечения инфекций, вызванных резистентными формами возбудителей.

Противовирусное действие

На протяжении XX столетия было зарегистрировано три пандемии гриппа А людей (1918, 1957 и 1968 годы), которые были вызваны разными антигенными подтипами (H1N1, H2N2 та H3N2 соответственно) и привели к гибели значительного количества людей [31]. В 2005 году значительно обострилась ситуация с птичьим гриппом, вызванным штаммом H5N1. В конце апреля 2009 года в мире на-

чал быстро распространяться вирус гриппа А/Калифорния/04/2009 (H1N1), геном которого содержит гены вирусов гриппа птиц, свиней и человека, в итоге ВООЗ объявило пандемию, вызванную штаммом H1N1 [31].

В качестве противовирусных средств в настоящее время используют ингибиторы нейраминидазы (тамифлю, занамивир, озельтамивир), а также производные адамантанового ряда (амантадин, ремантадин), которые имеют ряд побочных эффектов и противопоказаний. Кроме того, подавляющее большинство изолятов вирусов гриппа приобретают стойкость к действию этих наиболее распространенных противогриппозных препаратов [32].

Именно поэтому было решено изучить противовирусное действие синтезированных бис(цитрато)германатов(станнатов) Mg^{2+} , Co^{2+} и Ag^{+} [33-39]. Дополнительно к магнию и кобальту было выбрано серебро, противомикробная активность соединений которого известна давно и связана с биохимическим, каталитическим и комплексообразующим действием ионов серебра на бактериальные белки, ферменты, мембранные структуры [40].

Перед исследованием противогриппозной активности определяли токсичность комплексов на культуре инфузорий *Colpoda steinii*, на культуре ткани хорион-аллантоисных оболочек (ХАО) 11-14-дневных куриных эмбрионов, а также на культуре клеток MDCK [27] и отбирали действующую дозу изучаемых соединений, в которой комплексы нетоксичны. Противогриппозную активность исследовали в отношении штаммов вируса гриппа человека А/Гонконг/1/68 (H3N2) и А/PR/8/34 (H1N1), а также вируса гриппа птиц H5N3 с использованием культуры ткани ХАО [27].

Таблица 2

Подавление репродукции вирусов гриппа комплексными соединениями германия и олова с лимонной кислотой

Table 2

Suppression of the reproduction of flu viruses by complex compounds of germanium and tin with citric acid

Соединение	Молярная масса, г/моль	Действующая доза, мкг/мл (соответственно в моль/л)	Подавление репродукции вируса (в $lgTID_{50}^*$)		
			H3N2	H1N1	H5N3
Ag-Ge	738,6	36,9 мкг/мл ($5 \cdot 10^{-3}M$)	0,83	2,92	2,42
Co-Ge	656,6	654 мкг/мл ($1 \cdot 10^{-3}M$)	1,63	4,17	3,67
Co-Sn	735	368 мкг/мл ($5 \cdot 10^{-4}M$)	2,2	1,6	4,08
Тамифлю (озельтамивир) – референс-препарат	410	410 мкг/мл ($1 \cdot 10^{-3}M$)	4,17	4,17	3,75

* TID_{50} – доза, которая вызывает инфицирование 50 и более процентов фрагментов ткани ХАО

Соединение **Co-Sn** полностью подавляло репродукцию штамма вируса гриппа птиц H5N3 на тканевой культуре ХАО и превышало действие тамифлю, в то время как комплекс **Co-Ge** действовал на уровне препарата сравнения. Все соединения подавляли репродукцию штамма вируса гриппа человека А/Гонконг/1/68 (H3N2), но уступали по эффективности тамифлю [33-39].

В отношении штамма вируса гриппа человека А/PR/8/34 (H1N1) комплекс **Co-Sn** действовал наравне с референс-препаратом. Следует отметить, что соединение **Ag-Ge** в концентрации 36,9 мкг/мл статистически достоверно в сравнении с контролем подавляло репродукцию на 2,92 lgTID₅₀. При этом референс-препарат в конечной концентрации 410 мкг/мл подавлял репродукцию вируса полностью на 4,17 lgTID₅₀. То есть, в концентрации в десять раз ниже, чем в референс-препарате, бис(цитрато)германат серебра проявлял антивирусную активность в два раза ниже.

Таким образом, в сравнении с прототипом, синтезированные соединения проявляют выраженную противовирусную активность в отношении вируса гриппа человека штаммов А/Гонконг/1/68 (H3N2) и А/PR/8/34 (H1N1), а также вируса гриппа птиц H5N3. Следует отметить, их эффективная доза в несколько раз ниже, чем референс-препарата тамифлю. Это открывает перспективу для исследования веществ на животных моделях с целью дальнейшего внедрения в медицинскую практику.

Антигипоксическая активность

Одна из наиболее опасных форм гипоксии замкнутого пространства (ГСП) – это гипоксическая гипоксия с гиперкапнией, которая развивается у человека при низком парциальном давлении кислорода и высокой концентрации углекислого газа во вдыхаемом воздухе [41]. Наиболее эффективной поддержкой жизнедеятельности пострадавших в замкнутом пространстве на необходимом уровне считается применение фармакологических средств, таких как препарат армадин, который был выбран в качестве прототипа.

Скрининг на проявление антигипоксической активности среди бис(цитрато)германатов(станнатов) показал, что наиболее эффективным является комплекс $[Mn(H_2O)_6][Ge(HCit)_2]$ (**Mn-Ge**) [42]. Моделирование гипоксии с прогрессирующей гиперкапнией проводили путем размещения крыс в изолированные стеклянные гермообъемы (10 дм³), которые переворачивали вверх дном и опускали в поднос с водой, чтобы предупредить попадание воздуха. Введение **Mn-Ge** осуществлялось внутрибрюшинно в виде 1 % раствора в дозе 100 мг/кг за 40 мин. до размещения животных в гермокамере. Референтный препарат армадин вводили в такой же дозе. Крысы контрольной серии получали аналогичный объем физиологического раствора натрия хлорида.

Применение **Mn-Ge** при профилактическом введении в условиях гипоксии по данным исследования показало достоверное увеличение продолжительности жизни крыс как по отношению к контролю (на 35,59 %), так и к референтному препарату армадину (на 18,42 %). Это подтверждается не только показателем средней продолжительности жизни животных в гермокамере, но и величиной относительного показателя увеличения времени жизни крыс по сравнению с контролем (32,99 %) и референтным препаратом (21,20 %) (табл. 3).

Таблица 3

Противогипоксическая активность препарата армадин и комплекса Mn-Ge на модели гипоксии замкнутого пространства (количество крыс – 6)

Table 3

Antihypoxic activity of the drug Armadin and the Mn-Ge complex in a closed-space hypoxia model (number of rats – 6)

Условия эксперимента	Продолжительность жизни животных Т, мин.	Показатель увеличения времени жизни (П, %)
Контроль	39,00±1,88	-
Армадин	47,29±1,30	21,20±2,63
Mn-Ge	56,00±0,95	32,99±7,75

Полученные результаты обосновывают целесообразность дальнейшего изучения соединения **Mn-Ge**, которое обладает высокой антигипоксической активностью в условиях гипоксии закрытого пространства, что позволило его запатентовать [43].

Церебропротекторная активность

Проблема закрытой черепно-мозговой травмы (ЗЧМТ) в последние десятилетия приобрела особое медико-социальное значение. Поскольку ЗЧМТ лидирует в качестве причины инвалидизации и смертности среди травм человека различной локализации, представляется перспективным поиск и разработка новых препаратов, способных оказывать многоуровневое влияние на основные звенья патогенеза ЗЧМТ.

Результаты скринингового исследования на модели травматического повреждения головного мозга у крыс среди бис(цитрато)германатов(станнатов) [44] показали, что наиболее выраженный лечебный эффект проявляет комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6] \times [\text{Ge}(\text{HCit})_2]$ (**Fe-Ge**).

Изучение фармакодинамики **Fe-Ge** по сравнению с референтным препаратом пирацетамом при травматическом повреждении головного мозга в динамике показали, что по количеству адениловых нуклеотидов, фосфора и конечного продукта пуринового метаболизма – мочевой кислоты потенциальный церебропротектор не уступает препарату сравнения [45-48].

Мембранопротекторное действие **Fe-Ge** состоит в устранении дисбаланса в системе АТФ (на 29 %), АДФ (на 32 %), АМФ (на 15 %) и избыточного накопления мочевой кислоты (на 21 %) по сравнению с контролем (ЗЧМТ без лечения). Кроме того, данный комплекс способен модифицировать параметры кинетики свободно-радикального окисления в сыворотке крови крыс с ЗЧМТ и проявляет выраженную антирадикальную активность [48].

Анализ полученных результатов показал, что степень и характеристика того или иного вида фармакологического действия изученных препаратов определяют ионы металлов, входящие в состав комплексного катиона (Mg, Co) и аниона (Ge, Sn), а также их сочетание. Оказалось, что при одинаковой низкой токсичности

соответствующих комплексов германия и олова, нейротропная и антибактериальная активность существенно выше у соединений германия. На их примере прослеживается взаимосвязь между составом, структурой и фармакологической активностью.

Все рассмотренные разнометалльные координационные соединения за исключением бис(цитрато)германата серебра, относятся к одному типу. Они состоят из гексааквакатионов двухвалентных Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и комплексных бис(цитрато)германатных(станнатных) анионов. По характеру химических связей, пространственному строению их молекул, т.е. стереохимически, они подобны.

В координационной химии стереохимический подход рассматривается как наиболее удобный прием представления свойств веществ в плане влияния на них, в том числе и на биологическую активность, того или иного фрагмента структуры. На представленных объектах выявлено более тонкое влияние: замена центральных атомов в составе комплексных катионов либо анионов приводит к проявлению различных видов фармакологической активности или изменению ее степени.

Новизна нашего подход заключается в формировании супрамолекулярных солей, структурные блоки которых несут противоположные заряды, относятся к комплексным катионам и анионам различных металлов. Благодаря этому они не конкурируют между собой за связывание с биосубстратом, а потенцируют или усиливают действие друг друга.

Авторы выражают глубокую благодарность член-кор. АМН Украины, д.м.н. В. И. Кресюну, д.м.н. В. В. Годован, к.м.н. Е. Ф. Шемонаевой, к.фарм.н. М. В. Матюшкиной, Т.Л. Гридиной (Одесский национальный медицинский университет), д.м.н. В.Д. Лукьянчуку, к.м.н. Е. М. Полищуку, В. А. Козирю (Институт фармакологии и токсикологии НАМН Украины, Киев), А. С. Федчук, Л.М. Мудрик (Научно-исследовательский центр «БППП», Одесса) за проведенные фармакологические исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э. Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. Одесса: ОНУ. 2015. – 148 с.
2. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Seifullina I.I., Churakov A.V., Sergienko V.S. Bis(citrate) germanates of Bivalent 3d Metals (Fe, Co, Ni, Cu, Zn): Crystal and Molecular Structure of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2011. – Vol. 56, N 8. – P. 1243-1249. <https://doi.org/10.1134/S0036023611080171>
3. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. The Conditions of formation of heterometallic complexes in the GeCl_4 (SnCl_4)–citric acid– $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ systems. The crystal and molecular structures of $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) and $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$) // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 58, N 5. – P. 515-522. <https://doi.org/10.1134/S003602361305015X>
4. Sergienko V.S., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Churakov A.V., Chebanenko E.A. Synthesis and the Crystal and Molecular Structure of the Silver(I)–Germanium(IV) Polymeric Complex with Citrate Anions $\{[\text{Ag}_2\text{Ge}(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ // *Crystallog. Rep.* – 2016. – Vol. 61, N 2. – P. 203-208. <https://doi.org/10.1134/S1063774516020206>
5. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Чебаненко Е.А. Координационные соединения Sn(IV) с гидроксикарбоновыми кислотами // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2013. – Т. 18, №1(45). – С.15-31. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31456](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31456)
6. Громова М.И., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г. Синтез, строение и свойства малатогерманатных комплексов разных типов // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2014. – Т. 19, №4(52). – С. 32-39. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4\(52\).43815](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4(52).43815)

7. Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Sergienko V.S. Structural Features of Copper(II) and Lanthanide(III) Tartratogermanate(IV) Complexes // Russ. J. Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 59, N 4. – P. 298–302. <https://doi.org/10.1134/S0036023614040172>
8. Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. Synthesis, properties, and molecular and crystal structure of hexaquaacopper(IV) bis(diaquaacuprato- μ_3 -trihydroxyglutarato) germanate(IV) dihydrate $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-Thgl})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Rus. J. Inorg. Chem. – 2011. – Vol. 56. – N 2. – P. 190–196. <https://doi.org/10.1134/S0036023611020197>
9. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Chebanenko E.A., Sergienko V.S., Churakov A.V. Synthesis and characterization of cobalt(II) and manganese(II) xylaratogermanates: The molecular and crystal structures of the $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-L})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ Complexes (M = Co, n = 0; M = Mn, n = 1) // Rus. J. Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 58. – N 2. – P. 152–159. <https://doi.org/10.1134/S0036023613020174>
10. Эмсли Дж. Элементы. – М.: Мир, 1993. – 256 с.
11. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Том 3. Редкие р-элементы. – М.: Недра, 1994 г. – 304 с.
12. Ребров В.Г., Громова О.А. Витамины и микроэлементы – М.: АЛЕВ-В, 2003. – 648 с.
13. Биологическая активность соединений германия / Лукевич Э.Я., Гар Т.К., Игнатович Л.М., Миронов В.Ф. – Рига.: Зинатие, 1990. – 191 с.
14. Кудрин А.В., Скальный А.В., Жаворонков А.А., Скальная М.Г., Громова О.А. Иммунофармакология микроэлементов – М.: КМК, 2000. – 537 с.
15. Кучеренко М.С., Бабенюк Ю.Д., Васильев О.М., Виноградова Р.П., Войцїцький В.М. Біохімія. – Київ: ВГЦ Київський університет, 2002. – 480 с.
16. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. – М.: Мир, 2004. – 216 с.
17. Лук'ячук В.Д., Сейфуллина І.І., Літвиненко Д.Ф., Марцинко О.Е. Фармакологічні властивості органічних і координаційних сполук германію – сучасні уявлення / Фармакологія та лікарська токсикологія. – 2016. – № 1(47). – С. 3–13.
18. Seifullina, I.I., Martsinko, E.E., Afanasenko E.V. Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for creation of low toxic preparations with a wide therapeutic action // Вісник ОНУ. Хімія. – 2015. – Т. 20, № 4. – P. 6–17. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4\(56\).56690](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4(56).56690)
19. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Песарогло А.Г., Сергиенко В.С. Синтез, структура и перспективы применения новых координационных соединений германия (IV) с гидроксикарбоновыми кислотами // Укр. хим. журнал. – 2009. – Т. 75, № 1. – С.3–8.
20. Георгиевский В.П. Комисаренко Н.Ф., Дмитрук С.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений. – Новосибирск: Наука, 1990. – 333 с.
21. Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Пожарицкий А.Ф. Образование и реакционная способность бисцитратогерманатных кислот // Вісник ОНУ. Хімія. – 2012. – Т. 17, № 3(43). – С. 13–22. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3\(43\).31924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3(43).31924)
22. Сидоров К.К. О классификации токсичности ядов при парентеральных способах введения // Токсикология новых промышленных химических веществ. – М., 1973. – № 13. – С. 47–60.
23. Матюшкіна М.В. Острая токсичность нового координационного соединения германия и магния с лимонной кислотой // Фармация. – 2015. – № 1. – С. 40–42.
24. Матюшкіна М.В., Годован В.В., Вастьянов Р.С., Шемонаєва К.Ф. Депримируючі ефекти різнометальних (Mg, Co) біс(цитрат)германатів (станатів) // Здобутки клінічної і експериментальної медицини. – 2014. – № 2. – С. 111–115.
25. Матюшкіна М.В. Вплив різнометальних (Mg, Co) біс(цитрат)германатів (станатів) на вираженість тіопенталового сну // Одеський медичний журнал. – 2015. – № 1 (147). – С. 31–35.
26. Матюшкіна М.В. Вплив різнометальних (Mg, Co) біс(цитрат)германатів (станатів) на вираженість агресивної та конфліктної поведінки // Український біофармацевтичний журнал. – 2015. – № 2. – С. 24–29.
27. Доклинические исследования лекарственных средств: метод. рекомендации / под. ред. чл.-кор. АМН Украины А. В. Стефанова – К.: Авіцена, 2002. – 567 с.
28. Khytmans J., Van Belkum A., Verbrugh H. Nasal carriage of *staphylococcus aureus*: epidemiology, underlying mechanisms, and associated risks // Clinical Microbiol. Rev. – 1997. – Vol. 10, N 3. – P. 505–520. <http://dx.doi.org/10.1128/CMR.10.3.505>
29. Белобородов В.Б. Современные подходы к диагностике и лечению инвазивной стафилококковой инфекции: бактериемия и эндокардит // Consilium Medicum. – 2013. – Vol. 12. – P. 24–28.

30. Матюшкіна М.В., Годован В.В., Грідіна Т.Л., Сейфулліна І.Й. Нові можливості терапії стафілококової інфекції // Актуальні питання фармацевтичної і медичної науки та практики. – 2014. – № 3 (16). – С. 92–97.
31. Kilbourne E. Influenza Pandemic of the 20th Century // Emerging Inf. Dis. – 2006. – Vol. 12, N 1. – P. 9-14. <http://dx.doi.org/10.3201/eid1201.051254>.
32. Center of Disease Control and Prevention. Oseltamivir-resistant 2009 pandemic influenza A (H1N1) virus infection in two summer campers receiving prophylaxis // MMWR Morb Mortal Wkly Rep. – 2009. – Vol. 58. – P. 969-972.
33. Матюшкіна М.В., Годован В.В., Грідіна Т.Л., Чебаненко О.А. Новое направление поиска противогриппозных средств – металлокомплексы // Фармация Казахстана. – 2014. – № 10. – С. 35–40.
34. Патент України на корисну модель № 93994. Кобальт бис(цитрато)германат – протигриппозний засіб / Годован В.В., Матюшкіна М.В., Сейфулліна І.Й., Грідіна Т.Л., Марцинко О.Е., Мудрик Л.М. – Заявл. 05.05.2014; Опубл. 27.10.2014, Бюл. № 20. – 6 с.
35. Патент України на корисну модель № 95565. Координаційна сполука кобальт бис(цитрато)станат з протигриппозною дією / Годован В.В., Матюшкіна М.В., Сейфулліна І.Й., Грідіна Т.Л., Чебаненко О.А., Федчук А.С. – Заявл. 21.07.2014; Опубл. 25.12.2014, Бюл. № 24. – 6 с.
36. Патент України на винахід №113069. Координаційна сполука кобальту бис(цитрато)станату з протигриппозною дією / Годован В.В., Матюшкіна М.В., Сейфулліна І.Й., Грідіна Т.Л., Чебаненко О.А., Федчук А.С. – Заявл. 04.07.2014; Опубл. 12.12.2016, Бюл. № 23. – 6 с.
37. Патент України на корисну модель №101090. Аргентум бис(цитрато)германат з протигриппозною активністю / Сейфулліна І.Й., Марцинко О.Е., Чебаненко О.А., Грідіна Т.Л., Мудрик Л.М., Федчук А.С. – Заявл. 11.03.2015; Опубл. 25.05.2015, Бюл. № 16. – 5 с.
38. Патент України на винахід №112912. Протигриппозний засіб аргентум бис(цитрато)германат / Сейфулліна І.Й., Марцинко О.Е., Чебаненко О.А., Грідіна Т.Л., Мудрик Л.М., Федчук А.С. – Заявл. 11.03.2015; Опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21. – 5 с.
39. Сейфулліна І.Й., Марцинко О.Е., Грідіна Т.Л., Чебаненко О.А., Мудрик Л.М., Федчук А.С. Противовирусные свойства нового координационного соединения – бис(цитрато)германата серебра // Химико-фармацевтический журнал. – 2019. – Т. 53, № 4. – С. 30-33. <http://dx.doi.org/10.30906/0023-1134-2019-53-4-30-33>
40. Шкиль Н.Н., Шкиль Н.А., Бурмистров В.А., Соколов М.Ю. Антимикробные свойства, фармакотоксикологические характеристики и терапевтическая эффективность препарата арговит при желудочно-кишечных болезнях телят // Научный журнал КубГАУ. – 2011. – № 68 (04).
41. Лукьянова Л.Д., Кирова Ю.И., Сукоян Г.В. Новое о сигнальных механизмах адаптации к гипоксии и их роли в системной регуляции // Патогенез. – 2011. – Т. 9, № 3. – С. 4-14.
42. Литвиненко Д.Ф., Козир А.А., Марцинко О.Е. Пошук потенційних антигіпоксантив серед оригінальних гетерометалічних комплексів германію та 3d-металів на основі лимонної та винної кислот // Фармакологія та лікарська токсикологія. – 2016. – № 6(51). – С. 60-65.
43. Патент на корисну модель №117878, Україна, МПК(2017.01) A61K 31/00, A61P 9/00. Застосування манган(II) бис(цитрато)германату(IV) як антигіпоксичного засобу / Лук'яничук В.Д., Сейфулліна І.Й., Бухтіярова Т.А., Марцинко О.Е., Козир В.А., Чебаненко О.А. – Заявл. 07.02.2017; Опубл. 10.07.2017. Бюл. № 13. – 5 с.
44. Лук'яничук В.Д., Поліщук Є.М., Сейфулліна І.Й., Рисухіна Н.В., Марцинко О.Е., Чебаненко О.А. Порівняльна характеристика фармакологічної активності координаційних сполук бис(цитрато)германатів та станатів на моделі закритої черепно-мозкової травми // Фармакологія та лікарська токсикологія. – 2014. – № 2 (38). – С. 36-43.
45. Лук'яничук В.Д., Поліщук Є.М., Сейфулліна І.Й., Рисухіна Н.В., Марцинко О.Е. Порівняльна фармакокінетика потенційного церебропротектора «Цереброгерм» на етапі абсорбції в нормі та при закритій черепно-мозковій травмі // Фармакологія та лікарська токсикологія. – 2015. – № 2(32). – С. 66-71.
46. Лук'яничук В.Д., Поліщук Є.М., Сейфулліна І.Й., Постернак Г.І., Кравець Д.С., Рисухіна Н.В., Марцинко О.Е. Комплексна біохімічно-світлова оцінка церебропротекторної ефективності цереброгерму на моделі закритої черепно-мозкової травми // Медицина невідкладних станів. – 2014. – № 6 (61). – С. 152-157.

47. Патент України на корисну модель № 96363, МПК (2015.01) A61K 33/00, G09B 23/00. Спосіб фармакотерапії травматичного пошкодження головного мозку / Лук'янчук В.Д., Поліщук Є.М., Сейфулліна І.І., Рисухіна Н.В., Марцинко О.Е., Чебаненко О.А. – Заявл. 14.02.2014; Опубл. 10.02.2015, Бюл. № 3. – 7 с.
48. Lukianchuk V.D., Seifullina I.I., Martsinko O.E., Shevchuk O.O. Cerebroprotection by Germanium Coordination Compounds in Experimental Acute Global Brain Ischemia // Int. J. Med. Med. Res. – 2018. – Vol. 4, N 1. – P. 60-66. <http://dx.doi.org/10.11603/IJMMR.2413-6077.2018.1.9253>
49. Lukianchuk V.D., Bukhtiarova T.A., Seifullina I.I., Polishchuk E.M., Martsinko O.E., Topolnytska H.A. Pharmacokinetics of the new cerebroprotector ferrum bis(citrato)germanate at the stage of its distribution to the organs in closed head injury // Int. J. Med. Med. Res. – 2019. – Vol. 5, N 1. – P. 58-65. <https://doi.org/10.11603/ijmmr.2413-6077.2019.1.10306>

Стаття надійшла до редакції 25.04.2020

І. Й. Сейфулліна¹, О. А. Чебаненко, О. Е. Марцинко¹, О. Г. Песарогло²

¹Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна

²Одеський державний аграрний університет, садівництва, виноградарства,
біології та хімії, вул. Канатна, 99, Одеса. 65039

СКЛАД, СТРУКТУРА ТА ФАРМАКОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ РІЗНОМЕТАЛЬНИХ БІС(ЦИТРАТО)- ГЕРМАНАТНИХ(СТАНАТНИХ) КОМПЛЕКСІВ

У даній оглядовій статті узагальнено результати дослідження складу, структури та фармакологічної активності споріднених різнометальних комплексів катіон-аніонного типу з біс(цитрато)германатним(станатним) аніоном і гексааквакатионом другого металу $[M(H_2O)_6][Ge(HCit)_2 \cdot nH_2O]$ й $[M(H_2O)_6][Sn(HCit)_2 \cdot nH_2O]$, де $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$, $n=2-4$. Поштовхом до такого дослідження стали особливості властивостей лимонної кислоти, як проміжного продукту метаболічного циклу трикарбонних кислот, що відіграє головну роль в системі біохімічних реакцій клітинного дихання. Визначено умови утворення гетерометалічних комплексів в системах GeO_2 ($GeCl_4$, $SnCl_4$) – лимонна кислота (H_4Cit) – $M(CH_3COO)_2$ ($FeSO_4$, $AgNO_3$) – H_2O ($M = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$), отримана їх повна фізико-хімічна характеристика, встановлена молекулярна та кристалічна структура. Всі сполуки є низькотоксичними. Вони характеризуються широким спектром фармакологічної активності (нейротропна, антистафілококова, протівірусна, антигіпоксична, церебропротекторна). Аналіз отриманих результатів показав, що ступінь і характер того чи іншого виду фармакологічної дії вивчених препаратів визначають іони металів, що входять до складу комплексного катіону і аніону, а також їх поєднання. Встановлено взаємозв'язок між складом, структурою і фармакологічною активністю комплексів. Новизна підходу, що запропоновано авторами, полягає у формуванні супрамолекулярних солей, структурні блоки яких несуть протилежні заряди, відносяться до комплексних катіонів та аніонів різних металів. Завдяки цьому вони не конкурують між собою за зв'язування з біосубстратами, а потенціюють або підсилюють дію один одного.

Ключові слова: германій, станум, 3d-метали, лимонна кислота, різнометальні комплекси, гостра токсичність, фармакологічна активність.

I. I. Seifullina¹, E. A. Chebanenko¹, E. E. Martsinko¹, A. G. Pesaroglo²

¹Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026

²Odessa State Agrarian University, Department of Gardening, Viticulture, Biology and Chemistry, Kanatnaya St., 99, Odessa, 65039

COMPOSITION, STRUCTURE AND PHARMACOLOGICAL ACTIVITY OF DIFFERENT-METAL BIS(CITRATO)-GERMANATE(STANNATE) COMPLEXES

This review article summarizes the results of the study of the composition, structure and pharmacological activity of related different-metal cation-anionic complexes with bis(citrato) germanate(stannate) anion and hexaquaation of the second metal $[M(H_2O)_6][Ge(HCit)_2] \cdot nH_2O$ and $[M(H_2O)_6][Sn(HCit)_2] \cdot nH_2O$, где $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$, $n=2-4$. The inspire for this study were the features of citric acid as an intermediate product of the metabolic cycle of tricarboxylic acids, which plays a major role in the system of biochemical reactions of cellular respiration. Authors defined the conditions for the formation of heterometallic complexes in the systems GeO_2 ($GeCl_4$, $SnCl_4$) – citric acid (H_4Cit) – $M(CH_3COO)_2$ ($FeSO_4$, $AgNO_3$) – H_2O ($M = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$), obtained their complete physico-chemical characteristics, and also established their molecular and crystalline structures. All compounds have low toxicity. They were proved to have a wide range of pharmacological activity (neurotropic, antistaphylococcal, antiviral, antihypoxic, cerebroprotective). The level and characteristics of a particular type of pharmacological action of the studied drugs is determined by the metal ions – parts of the complex cations and anions, as well as their synergetic effect. The relationship between the composition, structure and pharmacological activity of the complexes was established. The novelty of the approach allowed to obtain supramolecular salts with the structural blocks of opposite charges – complex cations and anions of different metals. Therefore, they do not compete with each other for binding to biosubstrates, but potentiate or enhance each other's action.

Keywords: germanium, tin, 3d-metals, citric acid, different-metal complexes, acute toxicity, pharmacological activity.

REFERENCES

1. Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Koordinatsionnyie soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoy, vinnoy i ksilarovoy kislot.* Odessa, ONU, 2015, 148 p. (in Russian)
2. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Seifullina I.I., Churakov A.V., Sergienko V.S. *Bis(citrato) germanates of Bivalent 3d Metals (Fe, Co, Ni, Cu, Zn): Crystal and Molecular Structure of $[Fe(H_2O)_6][Ge(HCit)_2] \cdot 4H_2O$.* Rus. J. Inorg. Chem., 2011, vol. 56, pp. 1243-1249. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023611080171>.
3. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. *The Conditions of formation of heterometallic complexes in the $GeCl_4$ ($SnCl_4$)-citric acid- $M(CH_3COO)_2$ - H_2O systems. The crystal and molecular structures of $[M(H_2O)_6][Ge(HCit)_2] \cdot 4H_2O$ ($M = Mg, Mn, Co, Cu, Zn$) and $[M(H_2O)_6][Sn(HCit)_2] \cdot 4H_2O$ ($M = Mg, Co, Ni$).* Rus. J. Inorg. Chem., 2013, vol. 58, pp. 515-522. <http://dx.doi.org/10.1134/S003602361305015X>.
4. Sergienko V.S., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Churakov A.V., Chebanenko E.A. *Synthesis and the Crystal and Molecular Structure of the Silver(I)-Germanium(IV) Polymeric Complex with Citrate Anions $\{[Ag_2Ge(HCit)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$.* Crystallog. Rep., 2016, vol. 61, no 2, pp. 203-208. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063774516020206>.
5. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A. *Koordinatsionnyie soedineniya (IV) s gidroksikarbonovyimi kislotami.* Visn. Odes. nac. univ. Him., 2013. vol. 18, no 1(45), pp. 15-31. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31456](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31456) (in Russian)

6. Gromovaya M.I., Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Pesaroglo A.G., *Sintez, stroenie i svoystva malatogermanatnykh kompleksov raznykh tipov*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014. vol. 19, no 4(52), pp. 32-39. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4\(52\).43815](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4(52).43815) (in Russian)
7. Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Sergienko V.S. *Structural Features of Copper(II) and Lanthanide(III) Tartratogermanate(IV) Complexes*. Russ. J. Inorg. Chem., 2014, vol. 59, no 4, pp. 298-302. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023614040172>
8. Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. *Synthesis, properties, and molecular and crystal structure of hexaquaacopper(IV) bis(diaquacuprato- μ_3 -trihydroxyglutarato)germanate(IV) dihydrate $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-Thgl})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . Rus. J. Inorg. Chem., 2011, vol. 56, no 2, pp. 190-196. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023611020197>
9. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Chebanenko E.A., Sergienko V.S., Churakov A.V. *Synthesis and characterization of cobalt(II) and manganese(II) xylaratogermanates: The molecular and crystal structures of the $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-L})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ Complexes ($\text{M} = \text{Co}$, $n = 0$; $\text{M} = \text{Mn}$, $n = 1$)*. Rus. J. Inorg. Chem., 2013, vol. 58, no 2, pp. 152-159. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023613020174>
10. Emsli Dzh. *Elementyi*, Moscow, Mir, 1993, 256 p. (in Russian)
11. Ivanov V.V. *Ekologicheskaya geohimiya elementov. Tom 3. Redkie p-elementyi*, Moscow, Nedra, 1994, 304 p. (in Russian)
12. Rebrov V.G., Gromova O.A. *Vitaminy i mikroelementyi*, Moscow, ALEV-V, 2003, 648 p. (in Russian)
13. Lukevits E.Ya., Gar T.K., Ignatovich L.M., Mironov V.F. *Biologicheskaya aktivnost soedineniy germaniya*, Riga, Zinatne, 1990, 191 p. (in Russian)
14. Kudrin A.V., Skalnyy A.V., Zhavoronkov A.A., Skalnaya M.G., Gromova O.A. *Immunofarmakologiya mikroelementov*, Moscow: KMK, 2000, 537 p. (in Russian)
15. Kucherenko M.E., Babenyuk Yu.D., Vasilev O.M., Vinogradova R.P., Vojcic'kij V.M. *Biohimiya*, Kiyiv, VGTS Kiyivskiy universitet, 2002, 480 p. (in Russian)
16. Skalnyy A.V. *Himicheskie elementyi v fiziologii i ekologii cheloveka*, Moscow, Mir, 2004, 216 p. (in Russian)
17. Luk'yanchuk V.D., Seifullina I.I., Litvinenko D.F., Martsinko O.E., *Farmakologichni vlastivosti organichnih i koordinatsiy nih spoluk germaniyu – suchasni uyavlenny*. Farmakologiya ta likarska toksikologiya, 2016, vol. 1(47), pp. 3-13. (in Ukrainian)
18. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Afanasenko E.V. *Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for creation of low toxic preparations with a wide therapeutic action*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 4, pp. 6-17. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4\(56\).56690](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4(56).56690)
19. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Sergienko V.S. *Sintez, struktura i perspektivy primeneniya novykh koordinatsionnykh soedineniy germaniya (IV) s gidroksikarbonovymi kislotami*. Ukr. him. Zhurn., 2009, vol. 75, no 1, pp.3-8. (in Russian)
20. Georgievskiy V.P., Komisarenko N.F., Dmitruk S.E. *Biologicheski aktivnyie veschestva lekarstvennykh rasteniy*. Novosibirsk: Nauka, 1990, 333 p. (in Russian)
21. Seifullina I.I., Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Pozharitskiy A.F. *Obrazovanie i reaktsionnaya sposobnost bistratogermanatnykh kislot*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2012, vol. 17, no 3(43), pp. 13-22. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3\(43\).31924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3(43).31924) (in Russian)
22. Sidorov K.K. *O klassifikatsii toksichnosti yadov pri parenteralnykh sposobakh vvedeniya*. Toksikologiya novykh promyshlennykh himicheskikh veschestv, Moscow, 1973, no 13, pp. 47-60. (in Russian)
23. Matyushkina M.V. *Ostraya toksichnost novogo koordinatsionnogo soedineniya germaniya i magniya s limonnoy kislotoy*. Farmatsiya, 2015, no 1, pp. 40-42. (in Russian)
24. Matyushkina M.V., Godovan V.V., Vastyanov R.S., Shemonaeva K.F. *Deprimuyuchi efekti riznometalnih (Mg, Co) bis(tsitrato)germanativ (stanativ)*. Zdobutki klinichnoyi i eksperimentalnoyi meditsini, 2014, no 2, pp. 111-115. (in Ukrainian)
25. Matyushkina M.V. *Vpliv riznometalnih (Mg, Co) bis(tsitrato)germanativ (stanativ) na virazhenist tiopentalovogo snu*. Odeskij medichnij zhurnal, 2015, no 1 (147), pp. 31-35. (in Ukrainian)
26. Matyushkina M.V. *Vpliv riznometalnih (Mg, Co) bis(tsitrato)germanativ (stanativ) na virazhenist agresivnoyi ta konfliktnoyi povedinki*. Ukrayinskiy biofarmatsevtichnij zhurnal, 2015, no 2, pp. 24-29. (in Ukrainian)
27. Stefanova A.V. *Doklinicheskie issledovaniya lekarstvennykh sredstv*. Kiev, Avitsena, 2002, 567 p. (in Russian)
28. Kluytmans J., Van Belkum A., Verbrugh H. *Nasal carriage of staphylococcus aureus: epidemiology, underlying mechanisms, and associated risks*. Clinical Microbiol. Rev., 1997, vol. 10, no 3, pp. 505-520. <http://dx.doi.org/10.1128/CMR.10.3.505>
29. Beloborodov V.B. *Sovremennyye podhody k diagnostike i lecheniyu invazivnoy stafylokokkovoy infektsii: bakteriemiya i endokardit*. Consilium Medicum., 2013, vol. 12, pp. 24-28. (in Russian)

30. Matyushkina M.V., Godovan V.V., Gridina T.L., Seifullina I.I. *Novi mozhlivosti terapiyi stafilokokovoyi infektsiyi*. Aktualni pitannya farmatsevtichnoyi i medichnoyi nauki ta praktiki, 2014, no 3 (16), pp. 92–97. (in Ukrainian)
31. Kilbourne E. *Influenza Pandemic of the 20th Century*. Emerging Inf. Dis., 2006, vol. 12, no 1 pp. 9–14. <http://dx.doi.org/10.3201/eid1201.051254>.
32. Center of Disease Control and Prevention. *Oseltamivir-resistant 2009 pandemic influenza A (H1N1) virus infection in two summer campers receiving prophylaxis* // MMWR Morb Mortal Wkly Rep., 2009, vol. 58, pp. 969–972.
33. Matyushkina M.V., Godovan V.V., Gridina T.L., Chebanenko E.A. *Novoe napravlenie poiska protivogrippoznykh sredstv – metallokompleksy*. Farmatsiya Kazahstana, 2014, no 10, pp. 35–40. (in Russian)
34. Godovan V.V., Matyushkina M.V., Seifullina I.I., Gridina T.L., Martsinko E.E., Mudrik L.M. *Cobalt-bis(citrato) germanate, featuring an anti-influenza effect*. Patent UA na korisnu model, no 93994, 2014. (in Ukrainian)
35. Godovan V.V., Matyushkina M.V., Seifullina I.I., Gridina T.L., Chebanenko E.A., Fedchuk A.S. *Koordinatsiyina spoluka kobalt bis(tsitrato)stanat z protigripoznoyu dieyu*. Patent UA na korisnu model, no 95565, 2014. (in Ukrainian)
36. Godovan V.V., Matyushkina M.V., Seifullina I.I., Gridina T.L., Chebanenko E.A., Fedchuk A.S. *Koordinatsiyina spoluka kobalt bis(tsitrato)stanat z protigripoznoyu dieyu*. Patent UA na vinahid, no 113069, 2016. (in Ukrainian)
37. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Gridina T.L., Mudrik L.M., Fedchuk A.S. *Argentum bis(tsitrato)germanat z protigripoznoyu aktivnistyu*. Patent UA na korisnu model, no 1101090, 2015. (in Ukrainian)
38. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Gridina T.L., Mudrik L.M., Fedchuk A.S. *Protigripozniy zasib argentum bis(tsitrato)germanat*. Patent UA na vinahid, no 112912, 2016. (in Ukrainian)
39. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Gridina T.L., Chebanenko E.A., Mudrik L.M., Fedchuk A.S. *Protivovirusnyie svoystva novogo koordinatsionnogo soedineniya – bis(tsitrato)germanata serebra*. Himiko-farmatsevticheskii zhurnal, 2019, vol. 53, no 4, pp. 30–33. <http://dx.doi.org/10.30906/0023-1134-2019-53-4-30-33> (in Russian)
40. Shkil N.N., Shkil N.A., Burmistrov V.A., Sokolov M.Yu. *Antimikrobnyie svoystva, farmakotoksikologicheskie hrakteristiki i terapevticheskaya effektivnost preparata argovit pri zheludochno-kishechnykh boleznyakh telyat* // Nauchnyi zhurnal KubGAU, 2011, no 68 (04).
41. Lukyanova L.D., Kirova Yu.I., Sukoyan G.V. *Novoe o signalnykh mekhanizmah adaptatsii k gipoksii i ik roli v sistemnoy regulatsii*. Patogeneza, 2011, vol. 9, no 3, pp. 4–14.
42. Litvinenko D.F., Kozir A.A., Martsinko E.E. *Poshuk potentsiynih antigipoksantiv sered originalnih geterometalichnih kompleksiv germaniyu ta 3d-metalliv na osnovi limonnoyi ta vinnoyi kislot*. Farmakologiya ta likarska toksikologiya, 2016, no 6(51), pp. 60–65. (in Ukrainian)
43. Luk'yanchuk V.D., Seifullina I.I., Buhtiyarova T.A., Martsinko E.E., Kozir V.A., Chebanenko E.A. *Zastosuvannya mangan(II) bis(tsitrato)germanatu(IV) yak antigipoksichnogo zasobu*. Patent UA na korisnu model, no 117878, 2017. (in Ukrainian)
44. Luk'yanchuk V.D., Polischuk E.M., Seifullina I.I., Risuhina N.V., Martsinko E.E., Chebanenko E.A. *Porivnyalna harakteristika farmakologichnoyi aktivnosti koordinatsiynih spoluk bis(tsitrato)germanativ ta stanativ na modeli zakritoyi cherepno-mozkovoyi travmi*. Farmakologiya ta likarska toksikologiya, 2014, no 2 (38), pp. 36–43. (in Ukrainian)
45. Luk'yanchuk V.D., Polischuk E.M., Seifullina I.I., Risuhina N.V., Martsinko E.E. *Porivnyalna farmakokinetika potentsiynogo tserebroprotektora «Tserebrogerm» na etapi absorptsii v normi ta pri zakritiy cherepno-mozkoviy travmi*. Farmakologiya ta likarska toksikologiya, 2015, no 2(32), pp. 66–71. (in Ukrainian)
46. Luk'yanchuk V.D., Polischuk E.M., Seifullina I.I., Posternak G.I., Kravets D.S., Risuhina N.V., Martsinko E.E. *Kompleksna biohemilyunestentna otsinka tserebroprotektornoyi effektivnosti tserebrogermu na modeli zakritoyi cherepno-mozkovoyi travmi*. Meditsina nevidkladnih staniv, 2014, no 6 (61), pp. 152–157. (in Ukrainian)
47. Luk'yanchuk V.D., Polischuk E.M., Seyfullina I.I., Risuhina N.V., Martsinko E.E., Chebanenko E.A. *Sposib farmakoterapiyi travmatichnogo poshkodzhennya golovnoho mozku*. Patent UA na korisnu model, no 96363, 2015. (in Ukrainian)
48. Lukianchuk V.D., Seifullina I.I., Martsinko O.E., Shevchuk O.O. *Cerebroprotection by Germanium Coordination Compounds in Experimental Acute Global Brain Ischemia*. Int. J. Med. Med. Res., 2018, vol. 4, no 1, pp. 60–66. <http://dx.doi.org/10.11603/IJMMR.2413-6077.2018.1.9253>.
49. Lukianchuk V.D., Bukhtiarova T.A., Seifullina I.I., Polischuk E.M., Martsinko O.E., Topolnytska H.A. *Pharmacokinetics of the new cerebropetector ferrum bis(citrato)germanate at the stage of its distribution to the organs in closed head injury*. Int. J. Med. Med. Res., 2019, vol. 5, no 1, pp. 58–65. <https://doi.org/10.11603/ijmmr.2413-6077.2019.1.10306>

УДК 542.924:541.127:546.26

Т. Л. Ракитская, Л. А. Раскола

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, E-mail: lraskola@gmail.com

РАЗЛОЖЕНИЕ ОЗОНА НАНЕСЕННЫМИ НА АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ХЛОРИДАМИ Cu(II), Co(II), Mn(II)

Изучены кинетика разложения озона композициями $MCl_2/AУ$ ($M = Cu, Co, Mn$; АУ – КАД-йодный), защитные свойства активированных углей и композиций $MCl_2/AУ$ при разных начальных концентрациях озона. Установлено, что активность композиций $MCl_2/AУ$ зависит не только от природы металла и лиганда, но и от степени заполнения поверхности носителя ионами металлов. Показано, что активность АУ различного происхождения при $C_{O_3}^H = 10-30$ мг/м³ возрастает в ряду СКН-К < АРТ < КАД-йодный < АГ-3 < СКН-2М. Установлено, что активность хлоридных комплексов d-металлов, закрепленных на КАД-йодном АУ, в реакции разложения озона возрастает в ряду $MnCl_2 > CuCl_2 \approx CoCl_2$. Установлено, что защитные свойства катализаторов на основе закрепленных на КАД-йодном АУ хлоридных комплексов марганца от озона превосходят известные зарубежные и отечественные аналоги и такие катализаторы могут быть рекомендованы к применению в средствах защиты окружающей среды и человека от микроконцентраций озона.

Ключевые слова: разложение озона, активированные угли, закрепленные металлокомплексные катализаторы, время защитного действия.

На основании данных [1-6] по кинетике и механизму разложения озона в присутствии $MX_{2-j}/\bar{S}$ -комплексов ($M = Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}$; $\bar{S}$ – носители неорганического происхождения), показаны способы регулирования их активности за счет изменения соотношения $[M^{2+}]/[O_3]$ и введения хлорид-ионов, повышающих число каталитических циклов, отнесенных к иону металла. Оценка возможности использования таких катализаторов для очистки воздуха от микроконцентраций озона в средствах защиты окружающей и внутренней среды человека показала их бесперспективность из-за большого расхода (16,7 кг $MnCl_2/SiO_2$ для снаряжения фильтровентиляционной установки ФВУ-СА-100) и непродолжительного времени защитного действия (~24 часа). Принимая во внимание радикально-цепной механизм разложения озона (участие ОН-радикалов в реакции), улучшения свойств закрепленных металлокомплексных катализаторов разложения озона можно достичь путем подбора носителя, активного по отношению к озону и генерирующего ОН-радикалы. К таким носителям относятся углеродные материалы – активированные угли АУ [7] и углеродные волокнистые материалы (УВМ) [8-12]. Поскольку УВМ являются дорогостоящими материалами, то целесообразно в качестве носителей металлокомплексов исследовать активированные угли.

Цель работы – изучить кинетику разложения озона композициями $MCl_2/AУ$ ($M = Cu, Co, Mn$; АУ – КАД-йодный) и защитные свойства активированных углей и композиций $MCl_2/AУ$ при разных начальных концентрациях озона.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали активированные угли марок КАД-йодный, АГ-3, АРТ, СКН-К и СКН-2М [7]. Композиции $\text{MCl}_2/\text{АУ}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$; АУ – КАД-йодный) получали методом импрегнирования по влагоемкости. Образцы сушили при 110°C до постоянной массы

Кинетику разложения озона изучали на проточной по газу установке в термостатированном при 20°C реакторе с неподвижным слоем катализатора. Озоно-воздушную смесь (ОВС) получали действием тихого электрического разряда на кислород воздуха с помощью генератора озона; начальную ($\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{H}}$) и конечную ($\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{K}}$) концентрации озона определяли с помощью оптического анализатора «Циклон» (диапазон измерения от 1 до $1 \cdot 10^4$ мг/м³) с точностью $\pm 15\%$. Постоянную влажность ОВС (ϕ) поддерживали путем пропускания ее через систему осушки хлоридом кальция, и определяли ее по разности температур сухого и мокрого термометров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика разложения озона композициями $\text{MCl}_2/\text{АУ}$ (КАД-йодный). Наши исследования кинетики разложения озона композициями $\text{MCl}_2/\text{АУ}$ (АУ-КАД-йодный) [1-4] показали что удельная каталитическая активность импрегнированных MX_2/SiO_2 -комплексов зависит не только от природы металла и лиганда, но и от степени заполнения θ поверхности носителя ионами металлов. Хотя с увеличением $\text{C}_{\text{M}^{2+}}$ скорость реакции и количество разложившегося озона возрастают, однако при малых θ удельная каталитическая активность намного выше, чем при $\theta \rightarrow 1$, что может свидетельствовать о формировании менее активных в реакции кластерных островков из ионов M^{2+} . В этой связи необходимо было изучить влияние $\text{C}_{\text{M}^{2+}}$ на скорость разложения озона $\text{MCl}_2/\text{АУ}$ (АУ-КАД-йодный), чтобы определить оптимальное содержание $\text{M}(\text{II})$. Из анализа данных табл. 1 видно, что в каждой системе с увеличением C_{MCl_2} от 0 до $10 \cdot 10^{-4}$ моль/г скорость реакции в стационарном режиме проходит через максимум, в то время как величины $\text{A}_{\text{уд}}$ при близких значениях θ мало различаются между собой и убывают по мере увеличения степени заполнения поверхности носителя ионами металлов.

В качестве примера на рисунке показаны кинетические кривые $\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{K}} - \tau$ разложения озона образцами АУ и $\text{MCl}_2/\text{АУ}$ ($\text{C}_{\text{CuCl}_2} = 2,5 \cdot 10^{-4}$; $\text{C}_{\text{CoCl}_2} = 5 \cdot 10^{-4}$; $\text{C}_{\text{MnCl}_2} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/г), которые обеспечивали максимальную степень разложения озона в стационарном режиме. Видно, что для АУ-КАД-йодный концентрация озона на выходе нарастает и только через 15 часов при $\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{K}} \sim 180$ мг/м³ приближается к стационарной; степень разложения озона – 64 %. В случае металлокомплексов стационарный режим наступает раньше, а степень разложения озона выше, чем в случае АУ: для MnCl_2 – 86; CoCl_2 – 82; CuCl_2 – 80 (%).

Защитные свойства АУ и композиции $\text{MnCl}_2/\text{АУ}$ (КАД-йодный). Ранее [7] детально изучена кинетика низкотемпературного разложения озона АУ различного происхождения и показано, что их активность при $\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 10\text{-}30$ мг/м³ возрастает в ряду СКН-К < АРТ < КАД-йодный < АГ-3 < СКН-2М.

Таблица 1

Влияние C_{MCl_2} на стационарную скорость ($W_{\text{ст}}$) разложения озона, удельную активность ($A_{\text{уд}}$) композиций MCl_2/AY -КАД-йодный

$C_{\text{O}_3}^{\text{н}} = 500 \text{ мг/м}^3$; $\varphi_{\text{ОВС}} = 90 \%$; $U = 3,2 \text{ см/с}$; $T = 293 \text{ К}$; $\bar{d}_3 = 0,75 \text{ мм}$; $m_k = 2 \text{ г}$

Table 1

Effect of C_{MCl_2} on a reaction rate of ozone decomposition in the steady state mode ($W_{\text{ст}}$) and a specific activity ($A_{\text{сп}}$) of $\text{MCl}_2/\text{KAD-iodnii AC}$

$C_{\text{O}_3}^{\text{н}} = 500 \text{ мг/м}^3$, $\varphi_{\text{OAM}} = 90 \%$, $U = 3.2 \text{ cm/s}$, $T = 293 \text{ K}$, $\bar{d}_g = 0.75 \text{ mm}$, $m_c = 2 \text{ g}$

$C_{\text{MCl}_2} \cdot 10^4, \text{ моль/г}$	$W_{\text{ст}} \cdot 10^8, \text{ моль/(г} \cdot \text{с)}$	Степень заполнения носителя, θ	$A_{\text{уд}} \cdot 10^8, \text{ моль/(г} \cdot \text{с)}$
CuCl_2/AY ; $*a_m = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$			
0	5,2	---	---
2,5	7,0	0,62	11,3
5,0	5,8	1,25	4,6
7,5	5,0	1,9	2,6
10,0	5,0	2,5	2,0
MnCl_2/AY ; $*a_m = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$			
2,5	7,0	0,64	10,9
5,0	7,5	1,28	5,9
7,5	5,8	1,92	3,0
10,0	5,0	2,56	1,95
CoCl_2/AY ; $*a_m = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$			
0,5	5,7	0,12	47,5
2,5	6,6	0,59	11,2
5,0	7,0	1,19	5,9
7,5	6,2	1,78	3,5
10,0	6,2	2,38	2,6

$*a_m$ - величина предельной адсорбции ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} в монослой

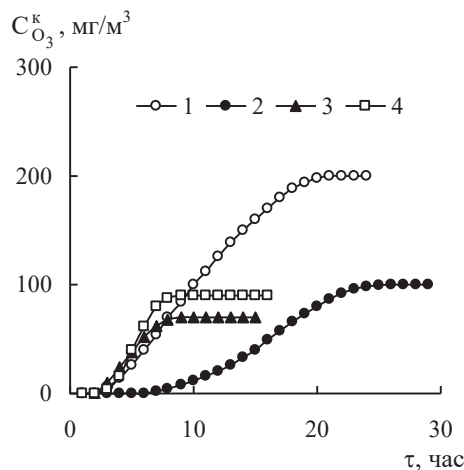


Рисунок. Изменение $C_{\text{O}_3}^k$ во времени τ при разложении озона образцами: 1 – АУ (КАД-йодный); 2 – $\text{CuCl}_2/\text{АУ}$ ($C_{\text{CuCl}_2} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 3 – $\text{MnCl}_2/\text{АУ}$ ($C_{\text{MnCl}_2} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л); 4 – $\text{CoCl}_2/\text{АУ}$ ($C_{\text{CoCl}_2} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г); ($C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 500$ мг/м³).

Figure. Time dependence of $C_{\text{O}_3}^f$ for ozone decomposition process over:

$\text{MnCl}_2/\text{KAD-iodnii AC}$ (1), CuCl_2/AC ($C_{\text{CuCl}_2} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/g) (2),

MnCl_2/AC ($C_{\text{MnCl}_2} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/g) (3), CoCl_2/AC (4) ($C_{\text{CoCl}_2} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/g) (4) ($C_{\text{O}_3}^{\text{in}} = 500$ mg/m³)

Для оценки возможного использования активированных углей в средствах защиты органов дыхания определено их время защитного действия ($\tau_{\text{ПДК}}$) ($\tau_{\text{ПДК}}$ – время, в течение которого обеспечивается очистка воздуха от озона до $\text{ПДК} = 0,1$ мг/м³). В табл. 2 представлены данные о $\tau_{\text{ПДК}}$ $C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 10,0$ и $1,5$ мг/м³. Видно, что с возрастанием удельного объема микропор и мезопор ($V_{\text{ми}}$) и ($V_{\text{ме}}$) увеличивается $\tau_{\text{ПДК}}$. Однако, резкое возрастание $\tau_{\text{ПДК}}$ в случае СКН-2М объясняется не только оптимальным соотношением $V_{\text{ми}}/V_{\text{ме}}$, но и химической природой АУ (азотсодержащие угли с NH_2 -функциональной группой). Аминогруппы эффективны в реакциях с озоном [13-15]. Серийно выпускаемые марки АУ АГ-3 и КАД-йодный тестировали при $C_{\text{O}_3}^k = 1,5$ мг/м³. Для них $\tau_{\text{ПДК}}$ составляет 30 – 33 часа, что недостаточно для рекомендации этих АУ к применению в средствах защиты окружающей среды и человека.

Хотя композиции $\text{MCl}_2/\text{АУ}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$; АУ-КАД-йодный) показали близкую активность в реакции разложения озона, для длительных испытаний на время защитного действия выбрали $\text{MnCl}_2/\text{АУ}$. Особенностью такой композиции при взаимодействии с озоном является формирование оксидной формы MnO_2 – вторичного катализатора разложения озона, что, по нашему мнению, стабилизирует процесс разложения озона.

В табл. 3 представлены усредненные результаты испытания при изменяющейся от 65 до 90 % влажности ОВС. Образцы АУ (КАД-йодный) и $\text{MnCl}_2/\text{АУ}$ (КАД-

йодный) тестировали при двух линейных скоростях ОВС $U = 10,1$ и $6,2$ см/с и постоянных массе образца (1 г), эффективном времени контакта ОВС с образцами ($\tau' = 0,16$ с) и начальной концентрации озона $1,5$ мг/м³ (или 15 ПДК O_3).

Таблица 2

Структурно-адсорбционные и защитные свойства АУ

 $\Phi_{\text{ОВС}} = 65\%$; $T = 293$ К

Table 2

Structural-adsorption and protective properties of ACs

 $\Phi_{\text{ОАМ}} = 65\%$; $T = 293$ К

АУ	Объем пор, см ³ /г			$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$\tau_{\text{ПДК}}$, мин	Условия
	$V_{\text{ми}}$	$V_{\text{ме}}$	ΣV			
СКН-К	0,20	0,03	0,55	450	0	$C_{O_3}^H = 10$ мг/м ³ ;
АРТ	не регламентируется				45	$U = 3,2$ см/с;
КАД-йодный	0,34	0,15	1,00	110*	400	$m_k = 1,5$ г;
АГ-3	0,35	0,14	0,8	-	600	$\tau' = 0,19$ с.
СКН-2М	0,43	0,22	0,93	900	$>>3600$	
КАД-йодный	0,34	0,15	1,00		1800	$C_{O_3}^H = 1,5$ мг/м ³ ; $U = 6,2$ см/с; $m_k = 1$ г; $\tau' = 0,16$ с.
АГ-3	0,35	0,14	0,8	2000	2000	

*Величина $S_{\text{уд}}$ для поверхности переходных пор

Установлено, что по сравнению с исходным АУ время защитного действия композиции $MnCl_2/АУ$ (АУ – КАД-йодный) существенно возрастает; с увеличением линейной скорости $\tau_{\text{ПДК}}$ уменьшается; после сушки при 110 °С катализатор восстанавливает активность и через 48 часов $C_{O_3}^K < \text{ПДК}$.

Сравнительный анализ защитных свойства закрепленных металлокомплексных катализаторов. В табл. 4 представлены сведения о составе и некоторых характеристиках закрепленных металлокомплексных катализаторов (НМКК) низкотемпературного разложения сравнительно невысоких концентраций озона. Видно, что катализаторы, содержат в своем составе соли $PdCl_2$ и $CuCl_2$ (или $NiCl_2$), $MnCl_2$, а в качестве носителей Al_2O_3 , Fe_2O_3 (BaO), АУ и УВМ.

Таблица 3

Условия и результаты длительных испытаний образцов АУ (КАД-йодный) и $\text{MnCl}_2/\text{АУ}$
 $d_s = 2 - 5 \text{ мм}$; $m_k = 1 \text{ г}$; $C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 1,5 \text{ мг/м}^3$; $T = 293\text{-}298 \text{ К}$; $\varphi_{\text{ОВС}} = 65\text{-}90 \%$

Table 3

Conditions and results of long-time test of KAD-iodnii AC and MnCl_2/AC composition

$d_g = 2\text{-}5 \text{ mm}$, $m_c = 1 \text{ g}$, $C_{\text{O}_3}^{\text{in}} = 1.5 \text{ mg/m}^3$, $T = 293\text{-}298 \text{ K}$, $\varphi_{\text{OAM}} = 65\text{-}90 \%$

Образец	Высота слоя, h, мм	U, см/с	τ' , с	$\tau_{\text{плк}}$, ч	Примечание $C_{\text{O}_3}^{\text{K}}$, мг/м ³
АУ (КАД-йодный)	15,0	10,1	0,16	22	0,10
	10,0	6,2	0,16	30	0,10
$\text{MnCl}_2/\text{АУ}$ MnCl_2 (масс. %) – 5,6 – 11,2 АУ – остальное до 100	15,0	10,1	0,16	114	0,09
	10,0	6,2	0,16	137	0,10
	10,0	6,2	0,16	48	Повторное использование образца после сушки; 0,07

Таблица 4

Состав и защитные свойства нанесенных металлокомплексных катализаторов разложения озона

Table 4

Composition and protective properties of anchored metal complex catalysts (AMCC) for ozone decomposition

Состав катализатора		Условия испытания катализаторов, эффективность. Назначение	Лит. источник
Активные компоненты	Носитель		
PdCl_2	Fe_2O_3 или BaO	Очистка вентиляционных газов; катализатор с малым аэродинамическим сопротивлением	
$\text{PdCl}_2\text{-}0,003 \text{ масс. \%}$ CuCl_2 или NiCl_2	Al_2O_3	$C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 7,7\text{-}31,4 \text{ мг/м}^3$; $\tau' = 0,3 \text{ с}$ Время защитного действия катализатора при $C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 31,4 \text{ мг/м}^3$ составляет 30 мин	[17]
$\text{CuCl}_2\text{-}0,5\text{-}3,0 \text{ масс. \%}$	УВМ	$C_{\text{O}_3}^{\text{H}} \leq 1,5 \text{ мг/м}^3$; $\omega = 1 \text{ л/мин}$; $U = 4,3 \text{ см/с}$; $T = 283\text{-}313 \text{ К}$; $\tau_{\text{плк}} = 60 \text{ ч}$ Для снаряжения противогазовых фильтров респираторов	[18]
Водорастворимые соединения марганца(II) и щелочного или щелочно-земельного металла	АУ	$C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 30,0 \text{ мг/м}^3$; $\tau_{\text{плк}} = 2 \text{ ч}$ Очистка воздуха при комнатной температуре	[19]
$\text{MnCl}_2\text{-}5,6\text{-}11,2 \text{ масс. \%}$	АУ (КАД-йодный)	$C_{\text{O}_3}^{\text{H}} \leq 1,5 \text{ мг/м}^3$; $\omega = 1 \text{ л/мин}$; $U = 6,2 \text{ см/с}$; $\tau' = 0,16 \text{ с}$; $T = 283\text{-}313 \text{ К}$; $\tau_{\text{плк}} = 137 \text{ ч}$ Для снаряжения противогазовых фильтров установок и СИЗОД	

Катализатор $\text{MnCl}_2/\text{АУ}$ (АУ – КАД-йодный) имеет лучшие показатели по сравнению с известными и может быть рекомендован для использования в облегченных кассетных(патронных) респираторах. Для снаряжения такого респиратора требуется не более 20 г катализатора, обеспечивающего время защитного действия – 60-65 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1999. – Т. 42, № 4. – С.3-18.
2. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Паина В.Я., Бандурко А.Ю. Гетерогенизированный Cu(II)-SiO_2 -катализатор разложения озона // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1999. – Т. 42, № 1. – С.46-49
3. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Granatyuk I.V., Bandurko A.Yu., Balavoine G.G.A. Geletii Yu, Paina V.Ya. Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Co-ions adsorbed on silica// Catal. Today. – 1999. – Vol. 53, N 4. – P.715–723. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(99\)00158-3](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(99)00158-3)
4. Раскола Л.А. Вплив хлорид-іонів на активність $\text{CoX}_2/\text{SiO}_2$ -катализаторів розкладання озону // Вісник ОНУ. Хімія. – 2007. – Т. 12, № 2. – С.176-181.
5. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона на основе хлоридов 3d-металлов и природных сорбентов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія». – 2013. – Т. 26 (65), вип. № 4. – С. 358-371.
6. Труба А.С., Ракитська Т.Л., Гергеа Д.А., Джига Г.М. Закономірності розкладання озону у присутності ацидокомплексів 3d-металів, нанесених на природний бентоніт// Вісник ОНУ. Хімія. – 2019. – Т. 24, № 1 (69). – С. 14-23. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158416](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158416)
7. Ракитская Т.Л., Васильева Е.К., Бандурко А.Ю., Паина В.Я. Кинетика разложения озона активированными углями // Кинетика и катализ. – 1994 – Т. 35, № 1. – С.103-105.
8. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю., Раскола Л.А., Низкотемпературное каталитическое разложение озона // «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве»: Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса, 2002. – С.237-254.
9. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю. Углеродные волокнистые материалы для респиратора «Снежок ГП-Озон» // Автомат. сварка. – 1995. – № 7. – С.62-64.
10. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Litvinskaya V.V. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials // Adv. Envir. Res. – 2000. – Vol.3, N 4. – P.472-487.
11. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Rakitskiy A.S. Carbon-fibrous-material-supported base catalysts of ozone decomposition // Microporous and Mesoporous Mater. – 2001. – Vol. 43, N 2. – P. 153-160. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(00\)00358-9](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(00)00358-9)
12. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya. Catalysts for sanitary air cleaning from ozone // Catal. Today. – 1999. – Vol. 53, N 4. – P. 703–713. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(99\)00157-1](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(99)00157-1)
13. Разумовский С.Д., Раковски С.К., Шопов Д.М., Зайков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. – София: Изд-во Болг. Акад. наук, 1983. – 287 с.
14. Ракитская Т.Л., Подмазко А.С., Шихалеева Г.Н., Эннан А.А., Бандурко А.Ю., Лобанов В.В. Взаимодействие нанесенного на силикагель гексаметилентетрамина с озоном // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2003. – Т. 46, № 2. – С. 135-138.
15. Ракитская Т.Л., Подмазко А.С. Низкотемпературный реагентный метод очистки воздуха от озона // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 1. – С.171-174.
16. Заявка 10014485 ФРГ, В 01 J. Sorption catalyst with small flow resistance for ozone decomposition in ventilating systems / Н. Rump, О. Kiesewetter (ФРГ). – № 10014485; Заявл.23.03.2000; Опубл.27.09.2001.
17. Заявка 2142324 Великобритания, МКИ В 01 D 53/36. A method of removing ozone from air / V.F. Zackay, D.R. Rowe; Teledyne Ind. Inc. (США). – № 8415221; Заявл.14.05.84 (Приор. США № 508856 от 29.06.83); Опубл.16.01.85.
18. Патент 10368А Україна, МКИ В 01 J 27/10, 27/122 Катализатор для очищення повітря від озону: / Т.Л. Ракитська, А.А. Эннан, О.Ю. Бандурко, В.Я. Паина (Україна), В.В. Литвінская (РФ). – № 93030247; Заявл.10.12.92; Опубл.25.12.96.
19. Заявка 61-20329 Япония, МКИ В 01 D 53/34//В 01 J 20/20. Способ удаления озона / Такэда якухин когё К.К. (Япония). – № 53-45712; Заявл.17.04.78; Опубл.24.05.86.

Стаття надійшла до редакції 27.04.2020

Т. Л. Ракитська, Л. А. Раскола

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082,
Україна, E-mail: lraskola@gmail.com

РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ НАНЕСЕНИМИ НА АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ ХЛОРИДАМИ Cu(II) , Co(II) , Mn(II)

Каталізатори розкладання озону на основі носіїв неорганічного походження для спорядження засобів індивідуального захисту органів дихання показали свою безперспективність через велику витрату і нетривалий час захисної дії. Найбільш перспективними каталізаторами розкладання озону є закріплені на активоване вугілля (АУ) металокомплексні композиції. В роботі вивчена кінетика розкладання озону композиціями MCl_2/AB ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$; AB – КАД-іодний), захисні властивості активованого вугілля різного походження та композицій MCl_2/AB при різних початкових концентраціях озону. Встановлено, що активність композицій MCl_2/AB залежить не тільки від природи металу і ліганду, а й від ступеня заповнення поверхні носія іонами металів. Максимальну ступінь розкладання озону в стаціонарному режимі забезпечують металокомплексні композиції на основі хлорид мангану, які в подальшому використовували для тривалих лабораторних випробувань на час захисної дії при різних початкових концентраціях озону. Висока каталітична активність такої композиції в реакції розкладання озону зумовлена формуванням оксидної форми MnO_2 – вторинного каталізатора розкладання озону, який стабілізує цей процес. Для оцінки можливого використання активованого вугілля різного походження в засобах захисту органів дихання визначено їх час захисної дії при різних початкових концентраціях озону ($\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 10,0$ і $1,5 \text{ мг/м}^3$), який значно залежить від питомого об'єму мікро- та мезопор і хімічної природи АВ. Встановлено, що в порівнянні з вихідним АВ (AB – КАД-іодний) час захисної дії композиції $\text{MnCl}_2/\text{КАД-іодний}$ істотно зростає і навіть через 48 годин $\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{к}} < \text{ГДК}$. Встановлено, що захисні властивості каталізаторів на основі імпрегнованих MnCl_2/AB -комплексів від мікроконцентрацій озону значно перевершують відомі зарубіжні та вітчизняні аналоги і можуть бути рекомендовані до застосування в засобах захисту навколишнього середовища і людини від озону.

Ключові слова: розкладання озону, активоване вугілля, закріплені металокомплексні каталізатори, час захисної дії.

T. L. Rakitskaya, L. A. Raskola

I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry
and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., 65082. Odessa, Ukraine.
E-mail: lraskola@gmail.com

OZONE DECOMPOSITION OVER ACTIVE COAL ANCHORED Cu(II) , Co(II) , or Mn(II) CHLORIDES

The known catalyst based on the inorganic support, $\text{MnCl}_2/\text{SiO}_2$, and used in personal respiratory protective devices showed its lack of prospects because of the very heavy load per a protective device and the short time of its protective action. As opposed to it, metal complex compositions based on activated carbons (AC) hold much promise. Since we intended to use activated carbons or compositions based on them in respirators protection against ozone, such an important parameter as the time of protective action was determined for activated carbons of different ranks and for the best one among MCl_2/AC compositions (M is Cu , Co , or Mn , AC

is activated carbon of KAD-iodnii rank) at initial ozone concentrations, $C_{O_3}^{in}$, of 1,5 mg/m³ and 10 mg/m³. For selection of the most effective $MnCl_2$ /KAD-iodnii AC composition, the kinetics of ozone decomposition was investigated at $C_{O_3}^{in} = 500$ mg/m³. The results of the latter testing showed that activity of the $MnCl_2$ /KAD-iodnii AC compositions depended not only on the metal and anion nature but also on a degree of the activated carbon surface filling with metal ions. The maximum degree of ozone decomposition in a steady-state mode was demonstrated by $MnCl_2$ /KAD-iodnii AC. This fact can be explained by MnO_2 formation as a result of $MnCl_2$ oxidation with ozone. MnO_2 can be a secondary catalyst and stabilize the process of ozone decomposition. The time of protective action for activated carbons significantly depends on their chemical nature and specific micropore and mesopore volumes and increases in the order SKN-K < ART < KAD-iodnii < AG-3 < SKN-2M. $MnCl_2$ anchoring on activated carbon of KAD-iodnii rank resulted in an essential increase in the time of protective action: an ozone outlet concentration was lower than MPC_{O_3} even in 48 hours. The protective properties of the catalyst for ozone microconcentration decomposition obtained by activated carbon of KAD-iodnii rank impregnation with $MnCl_2$ are much better than those of the known domestic and foreign analogues and this composition can be used in the devices for protecting environment and human beings against ozone.

Keywords: ozone decomposition, active coals, anchored metal complex catalysts, time of protective action.

REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Raskola L.A., Bandurko A.Yu. *Kataliticheskoe razlozhenie ozona metallokompleksnymi soedineniyami*. Izvestiya VUZ. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya., 1999, vol. 42, no 6, pp. 117–120. (in Russian)
2. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Paina V.Ya., Bandurko A.Yu. *Geterogenezirovannyiy Cu(II)-SiO₂-katalizator razlozheniya ozona*. Izvestiya VUZ. Khimiya i Khimicheskaya tekhnologiya., 1999, vol. 42, no 1, pp. 46-49. (in Russian)
3. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Granatyuk I.V., Bandurko A.Yu., Balavoine G.G.A. Geletii Yu., Paina V.Ya. *Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Co-ions adsorbed on silica*. Catal. Today, 1999, Vol.53, no 4, pp.715–723. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(99\)00158-3](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(99)00158-3)
4. Raskola L.A. *Vplyv khloryd-ioniv na aktyvnist CoX₂/SiO₂- katalizatoriv rozkladu ozonu*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2007, vol.12, no 2, pp.176-181. (in Ukrainian)
5. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A. *Katalizatory nizkotemperaturnogo razlozheniya ozona na osnove khloridov 3d-metallov i prirodnikh sorbentov*. Vcheni zapiski Tavrijskogo natsionalnogo universitetu im. V.I. Vernadskogo. Seriya „Biologiya, khimiya“. – 2013. – vol. 26 (65), no 4, pp. 358-371.
6. Truba A.S., Rakytska T.L., Hereha D.A., Dzhyha H.M. *Zakonomirnosti rozkladu ozonu u prysutstnosti atsydokompleksiv 3d-metaliv, nanesenykh na pryrodnyi bentonit*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2019, vol. 24, no 1 (69), pp. 14-23. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158416](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158416) (in Ukrainian)
7. Rakitskaya T.L., Vasil'eva E.K., Bandurko A.Yu., Paina V.Ya. *Kinetika razlozheniya ozona aktivirovannymi uglyami*. Kinetika i kataliz., 1994, vol. 35, no 1, pp.103-105. (in Russian)
8. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Bandurko A.Yu., Raskola L.A., *Nizkotemperaturnoe kataliticheskoe razlozhenie ozona*. «Zashchita okruzhayushchej sredy, zdorov'e, bezopasnost' v svarochnom proizvodstve»: Tr. 1-j Mezhdunar. nauch.-prakt. konf., Odessa, 2002, pp. 237-254. (in Russian)
9. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Bandurko A.Yu. *Uglerodnye voloknistye materialy dlya res-piratora «Snezhok GP-Ozon»*. Avtomat. Svarka, 1995, no 7, pp.62-64. (in Russian)
10. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Litvinskaya V.V. *Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials*. Adv. Envir. Res., 2000, vol. 3, no 4, pp. 472-487.
11. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Rakitskiy A.S. *Carbon-fibrous-material-supported base catalysts of ozone decomposition*. Microporous and Mesoporous Mater., 2001, vol. 43, no 2, pp.153-160. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(00\)00358-9](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(00)00358-9)
12. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya. Catalysts for sanitary air cleaning from ozone. Catal. Today, 1999, vol. 53, no 4, pp. 703–713. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(99\)00157-1](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(99)00157-1)

13. Razumovskij S.D., Rakovski S.K., Shopov D.M., Zajkov G.E. *Ozon i ego reakcii s organi-cheskimi soedineniyami*, Sofiya, Izd-vo Bolg. Akad. nauk, 1983, 287 p. (in Russian)
14. Rakitskaya T.L., Podmazko A.S., SHihaleeva G.N., Ennan A.A., Bandurko A.YU., Lobanov V.V. *Vzaimodejstvie nanesennogo na silikagel geksametilentetramina s ozonom*. Izvestiya VUZ. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya, 2003, vol. 46, no 2, pp. 135-138. (in Russian)
15. Rakitskaya T.L., Podmazko A.S. *Nizkotemperaturnyj reagentnyj metod ochistki vozduha ot ozona*. Voprosy Khimii i Khim. Tekhnologii, 2003, no 1, pp. 171-174. (in Russian)
16. Zayavka 2142324 Velikobritaniya, MKI V 01 D 53/36. *A method of removing ozone from air*; V.F. Zackay, D.R. Rowe; Teledyne Ind. Inc. (USA). – no 8415221; Zayavl.14.05.84 (Prior. USA no 508856 ot 29.06.83); Opubl.16.01.85.
17. Patent UA10368A, MKI B 01 J 27/10, 27/122 *Katalizator dlia ochyshchennia povitria vid ozonu*, T.L. Rakytska, A.A. Ennan, O.Iu. Bandurko, V.Ia. Paina (Ukraine), V.V. Litvinskaia (RF). – no 93030247; Zaiavl.10.12.92; Opubl.25.12.96. (in Ukrainian)
18. Zayavka 61-20329 Japan, MKI V 01 D 53/34//V 01 J 20/20. *Sposob udaleniya ozona*. Takeda yakuhin kogyo K.K. (Japan). – no 53-45712; Zayavl.17.04.78; Opubl.24.05.86.

УДК 535.15.34 : 546.65/546.289.535.35

**В. Ф. Зінченко¹, І. Р. Магунов¹, Г. В. Вольчак¹, О. В. Мозкова²,
С. В. Кулешов³**¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
86 Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net²Казенне підприємство спеціального приладобудування «Арсенал», науково-
виробничо-технологічний комплекс 5, вул. Московська, 8, Київ, 02010, Україна,
e-mail: borisgor@i.com.ua³Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
проспект Палладіна, 32/34, 03680, Київ-142, Україна, e-mail: omelchuk@ionc.kar.net

КОМПОЗИТИ СИСТЕМ ГЕРМАНІЙ – ОКСИД МЕТАЛУ (М – In, Ge, Sn) – ОКСИД БОРУ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНОЇ ОПТИКИ ІЧ ДІАПАЗОНУ СПЕКТРУ

Розроблено принципово новий тип матеріалів – композити на основі систем Германій – оксид металу для нанесення інтерференційних покриттів оптики ІЧ діапазону спектра. Утворення пари летких речовин і їх рекомбінація є характерним для сполук германію та деяких р-металів (In, Ge, Sn), що володіють різною леткістю в нижчому і вищому ступенях окиснення. Запропоновано введення стабілізуючої добавки B_2O_3 до систем $Ge - In_2O_3$ ($-GeO_2$, $-SnO_2$). Показано, що взаємодія між германієм, оксидом металу і B_2O_3 призводить до утворення складних оксидів типу боратів металів в різних ступенях окиснення, що стабілізує процес випаровування в вакуумі і конденсації на підкладці покриттів з необхідними оптичними та експлуатаційними властивостями.

Ключові слова: Германій, оксиди металів, Бор оксид, структура, спектральні характеристики

Матеріали для інтерференційних покриттів, або плівкоутворюючі матеріали на основі оксидів металів широко використовуються в оптиці видимого, ближнього й середнього ІЧ діапазонів спектру [1]. Останнім часом, крім індивідуальних сполук, все ширшого застосування набувають складні оксиди та композити для створення покриттів з потрібними оптичними й експлуатаційними властивостями. Серед останніх виділяються композити на основі систем типу Германій – оксид металу [2, 3]. Механізм їх термічного випаровування у вакуумі та наступній конденсації на підкладці полягає у хімічній взаємодії між компонентами у момент фазового переходу тверде тіло – пара (й навпаки). При цьому з двох слабколетких компонентів утворюються леткі речовини, що є характерним для сполук деяких металів (переважно р-типу), леткість яких є суттєво різною у вищому й нижчому ступенях окиснення. Розраховано термодинамічні параметри процесів й показано значне зниження температури випаровування композитів порівняно з вихідними компонентами [4].

Проте спроби застосування як GeO як одного з продуктів взаємодії, так і композитів $GeO - GeO_2$, $Ge - GeO_2$, $Ge - SnO_2$ для одержання покриттів з оксиду Германію виявилися не вельми успішними [3]. У перших двох випадках утворювалися покриття низької міцності, а у останніх двох – надто тонкі покриття через

необхідність застосування струму значно вищої сили, що, як наслідок, приводило до руйнування випарника.

Очевидно, вихід з ситуації мав би полягати у формуванні потрібної системи за кислотно-основними принципами. Дійсно, для стабілізації валентного стану Ge(II) в оксиді, який володіє амфотерними властивостями (з переважанням основних) слід підібрати як партнера оксид з виразними, але не надто сильними кислотними властивостями. При цьому він повинен мати досить низьку температуру топлення й водночас – високу (набагато вищу за таку для GeO) температуру кипіння (сублімації), середню за значенням в'язкість – аби не дозволяти розплаву вихлюпуватися з випарника або мішені й у той же час сприяти взаємодії з GeO або компонентами складніших систем. Таким ідеальним «компаньйоном» [5] для GeO виявився оксид Бору, температури топлення (460°C) та кипіння (2100°C) якого різняться майже на 1700°C. За фактором кислотності (χ) B_2O_3 поступається лише P_2O_5 , SO_3 [6]. B_2O_3 передбачено застосувати як добавку до систем Ge – In_2O_3 , Ge – GeO_2 , Ge-Sn O_2 .

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.

ВИХІДНІ РЕАКТИВИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Складовими систем Ge – M_xO_y (M – Zn, In, Ge, Sn) були германій напівпровідникової чистоти марки ГЭ (Титаномагнієвий комбінат, м. Запоріжжя), GeO_2 кваліфікації *ос.ч.*, ТУ01413-95-78 й In_2O_3 та SnO_2 кваліфікації *ос.ч.* виробництва Дослідного заводу ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України (м. Одеса). Джерелом B_2O_3 слугувала боратна кислота, H_3BO_3 марки 14-3 (вміст основної речовини не менш як 99,5 %). Вона є зручнішою у поводженні (м'які лушпайки), ніж плавлений B_2O_3 , який є вельми гігроскопічним й надто твердим. Препарат наявний у широкому продажу.

Зразки систем Ge – In_2O_3 – B_2O_3 , Ge – GeO_2 – B_2O_3 та Ge – SnO_2 – B_2O_3 , отримували змішуванням дрібнодисперсних компонентів, узятих у стехіометричному співвідношенні, пресуванням шихти у таблетки й наступною термообробкою при ~700°C у високотемпературній трубчастій (горизонтальній) печі RHTC 80-450/15 (фірма Nabertherm, Німеччина) у середовищі інертного газу (Ar), додатково очищеного від слідів кисню й води за допомогою системи очищення (фірма Valco Instruments Co Ins., США). Термообробку зразків, що містять B_2O_3 , проводили у дві стадії. На першій стадії термообробка ведеться у вакуумі за тиску 10^{-2} атм.: при 250°C – 10 хв., при 300°C – 10 хв., при 350°C – 10 хв., при 400°C – 10 хв. Закінчення термообробки у вакуумі відбувається після повного зникнення пари води. Візуально це проявляється як відсутність конденсату на холодних кінцях реактора з кварцового скла. На другій стадії термообробки, яка проводиться в інертному середовищі газу аргону (при надлишковому тискові -1,05 – 1,1 атм.), відпал ведеться при повільному підвищенні температури печі. Стадії нагріву – 500, 600, 700°C – по 10 хв., 750°C – 30 хв. до появи темного нальоту на холодних частинах реактора. Потім проводять повільне охолодження печі до кімнатної температури. Плівкоутворюючі матеріали на основі систем Ge – M_xO_y – B_2O_3 являють собою плави чорного або темно-сірого кольору зі скляним блиском.

Вихідні компоненти та матеріали систем досліджували методами рентгенівського фазового аналізу (РФА) та ІЧ спектроскопії.

РФА зразків виконували на автоматизованій установці ДРОН-3М з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням ($\lambda=0,15418$ нм) порошковим методом. Реєстрацію дифрактограм проводили за схемою $\theta - 2\theta$ сканування з фокусуванням за Бреггом-Брентано у інтервалі кутів від 10 до 90 град. з кроком сканування 0,04-0,05 град. й експозицією у кожній точці 3-5 с. Для розшифровки й ідентифікування дифрактограм використовували базу даних JCPDS та комп'ютерні програми X-ray й Match. Додатково використано дані з Crystallography Open Database (COD) (COD inorganic compounds only) <http://www.crystalimpact.com/match/download.htm>.

ІЧ спектри пропускання записували для зразків шихти та розтертих у порошок таблеток, запресованих у матрицю попередньо зневодненого нагріванням при 180°C CsI кваліфікації ос.ч (виробництво Інституту монокристалів НАН України, м. Харків) у масовому співвідношенні 1:20. Запис спектрів проводили на спектрофотометрі Frontier (фірма Perkin-Elmer, США) із Фур'є перетворенням у діапазоні хвильових чисел ($\tilde{\nu}$) 4000-200 см^{-1} .

Таблетки випробували термічним випаровуванням у вакуумі. Тонкоплівкові покриття зі зразків досліджуваних систем наносили на нагріті до 150-200°C підкладки з кварцового скла різної форми (плоскопаралельні та клиноподібні пластини). Для цього таблетки з прожарених матеріалів випаровували у вакуумній установці ВУ-1А при залишковому вакуумі $2\cdot 3\cdot 10^{-3}$ Па резистивним шляхом (дія електричного струму силою до 120-140А) з молибденових випарників зі швидкістю нанесення покриття, як правило, у 30-35 нм/хв.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Система $\text{Ge} - \text{B}_2\text{O}_3$

У системі $\text{Ge} - \text{B}_2\text{O}_3$ взаємодія, скоріш за усе, відсутня. Дійсно, розраховане значення ΔG°_{1000} реакції між іншими двома компонентами квазітернарної системи за схемою:



становить +780 кДж/моль, тобто реакція є термодинамічно неможливою.

Система $\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$

У даній системі, аналогічно попередній, активними є лише підсистеми $\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3$ та $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$. Згідно з раніше одержаними даними [7], у першій зі систем відбувається високотемпературна реакція за схемою:



в результаті якої, скоріш за усе, утворюється летка сполука In_2O , а залишок містить нелетку сполуку GeO_2 . У той же час, у другій підсистемі мають утворюватися складні оксиди. Дійсно, за даними [8], у цій системі утворюється сполука складу $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, або InBO_3 , що має температуру плавлення 1610°C. Дифрактограми зразків систем $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ та $\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ представлено на рис.1, які є багатозональними.

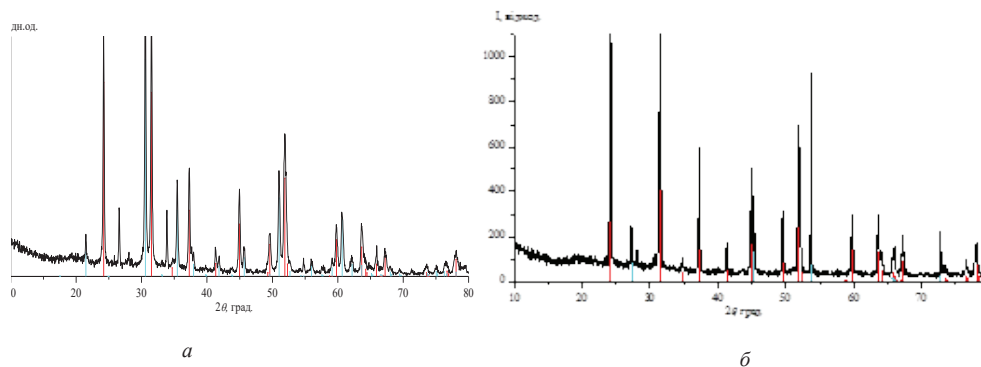


Рис. 1. Дифрактограми зразків систем $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (а)
та $\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (б)

Fig. 1. Diffractograms of the specimens of the systems
 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (a) and $\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (b)

Більшу частину зразка системи $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (рис.1,а) становить сполука InBO_3 зі структурою кальциту. Крім неї, значну кількість становить вихідна сполука In_2O_3 , що не прореагувала. Проблеми із синтезом ортоборату Індію, що не містить домішок інших фаз, підтверджують дані авторів [9]. Можливою причиною наявності значного вмісту In_2O_3 є неповнота реакції за умов експерименту. Справа у тому, що при тривалому прожарюванні зразка у інертному середовищі і в присутності відновника (скловуглець, з якого виготовлено посуд для синтезу) відбувається утворення і наступне випаровування леткої сполуки In_2O ; через це тривалість синтезу (1-2 год.) підбирали таким чином, щоб відбулося спікання зразка без суттєвих втрат компонентів. Звичайно, за такий короткий час реакція синтезу навряд чи відбувається повністю.

Натомість на дифрактограмах зразків системи $\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (рис.1,б) наявні лише піки, що відповідають фазам сполуки InBO_3 та (значно меншої інтенсивності) Ge , тобто In_2O_3 практично відсутній.

Поки що є незрозумілим, яким чином добавка елементного германію стабілізує складний оксид InBO_3 і як той впливає на фазовий склад і структуру.

Далі розглянемо вплив складу систем на характер їх ІЧ спектрів пропускання.

$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$. При додаванні оксиду Бору до In_2O_3 характер ІЧ спектрів різко змінюється, що зумовлено появою, по-перше, коротких і міцних зв'язків $\text{B}-\text{O}$ з коливаннями у діапазоні $1200-400\text{см}^{-1}$, а по-друге – зв'язків $\text{B}-\text{OH}$ (коливання у діапазоні $3200-1450\text{см}^{-1}$) завдяки здатності B_2O_3 до гідратації. Цікавим є факт батохромного зсуву коливань зв'язків $\text{In}-\text{O}$ у системі $\text{In}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ (рис. 2, криві 1, 3; таблиця), очевидно, через більшу їх довжину порівняно з такою у вихідному оксиді Індію.

Положення смуг поглинання в ІЧ діапазоні спектру зразків систем
Германій – оксид металу – оксид Бору

Table

Position of the absorbance bands of the specimens of the systems
Germanium – metal oxide – Boron oxide

Зразок	Положення піків (хвильове число, см ⁻¹)											
	601,3	565,1	538,2	387,8	376,5	332,7	304,8	268,0				216,6
In ₂ O ₃												
In ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	3220,2	1453,7	1234,0	884,5	765,0	735,2	673,3	641,4	600,2			
			537,4	431,1	370,9		329,1		227,4			214,0
Ge-In ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	3220,4	1449,8	1242,4	1196,2	1098,1	884,3	770,8	747,9	672,3			649,0
		548,3		435,5	373,2			279,9	223,7			216,1
GeO ₂					961,3	875,1			668,0			
	586,2	552,1	516,8			333,5		251,2	210,8			203,0
Ge-GeO ₂			960,5	876,8								
	585,1	547,3	516,8			336,1		251,3				
Ge-GeO ₂ -B ₂ O ₃	3225,5	2351,9	1448,0	1257,4	1065,6	883,2	785,4	721,3	665,9			
	548,1			426,2	336,0			261,6				
SnO ₂	630,6	588,2			302,4	264,2			208,6			
Ge-SnO ₂			961,5	873,0					631,6			
	596,5					302,9	264,7					
SnO ₂ -B ₂ O ₃	3219,9	2261,5	1464,3	1223,7	1197,6			884,7	794,9			
	671,0	644,7	588,2	548,5	470,2	301,8	263,8	227,5	214,0			208,1
Ge-SnO ₂ -B ₂ O ₃	3220,6	2263,5	1457,5	1227,5	1196,7	1086,7	1049,7	884,3	798,2			
	775,7	652,3		548,2		278,7	254,6					209,5

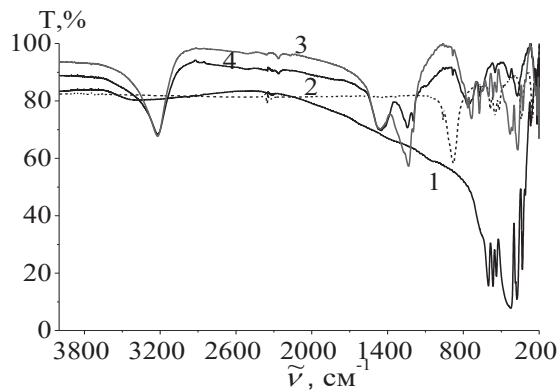


Рис. 2. ІЧ спектри пропускання зразків системи $\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$:
1 – In_2O_3 , 2 – $\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3$, 3 – $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, 4 – $\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$

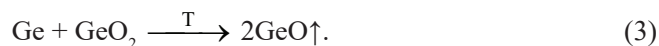
Fig. 2. IR transmittance spectra of the specimens of the system $\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$:
1 – In_2O_3 , 2 – $\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3$, 3 – $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, 4 – $\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$

$\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$. Вплив добавки Ge до системи $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ виявляється у зникненні певних піків, притаманних In_2O_3 і появі нових, очевидно, властивих GeO_2 . Додавання Ge до системи $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ має ускладнити характер ІЧ спектрів зразків. Насправді ж ці зміни полягають у зменшенні кількості піків, що відповідають коливанням зв'язків $\text{In}-\text{O}$ і певному зростанні кількості та інтенсивності піків зв'язків $\text{B}-\text{O}$. Натомість виявлено лише 1 пік, що відповідає коливанням зв'язків $\text{Ge}-\text{O}$.

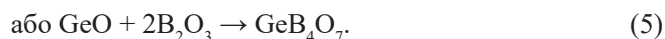
Система $\text{Ge} - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$

Дані про фазові рівноваги у системі $\text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ відсутні. За аналогією до системи $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ [8] можна вважати, що у даній системі хімічна взаємодія між компонентами не відбувається. Можливо, вони утворюють скло змінного складу та різними температурами склування. На користь цього свідчить близькість значень електронегативностей GeO_2 та B_2O_3 (~2,0 та 2,35, відповідно [6]). ІЧ спектри пропускання зразків системи $\text{Ge} - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ представлено на рис. 3, таблиця.

Що стосується системи $\text{Ge} - \text{GeO}_2$, за даними [3] у ній відбувається ендотермічна реакція ($\Delta H_{298}^\circ = +45$ кДж/моль) за схемою:



В результаті реакції утворюється летка сполука – монооксид Германію, який, можливо, реагує з B_2O_3 з утворенням нестійких складних оксидів, наприклад:



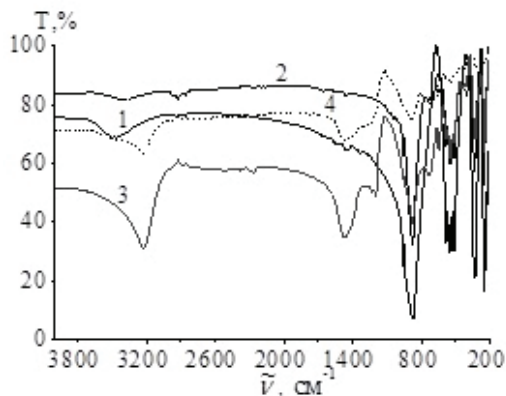


Рис. 3. ІЧ спектри пропускання зразків системи $\text{Ge} - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$:
1 – GeO_2 , 2 – $\text{Ge} - \text{GeO}_2$, 3 – $\text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$, 4 – $\text{Ge} - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$

Fig. 3. IR transmittance spectra of the specimens of the system $\text{Ge} - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$:
1 – GeO_2 , 2 – $\text{Ge} - \text{GeO}_2$, 3 – $\text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$, 4 – $\text{Ge} - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$

$\text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$. Додавання B_2O_3 до GeO_2 призводить до різкої зміни ІЧ спектроскопічної кривої останньої зі сполук, а саме: інтенсивність смуг поглинання, властивих GeO_2 , суттєво зменшується з певним гіпсохромним зсувом, натомість з'являються смуги у високочастотному діапазоні, характерні для B_2O_3 .

$\text{Ge} - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$. Крім наявних у попередній системі характерних смуг поглинання, з'являються деякі нові. В цілому, ІЧ спектральна крива зразка є доволі розмитою, що вказує на можливе склування або аморфізацію у системі. Це стосується смуг поглинання як GeO_2 , так і B_2O_3 . Можливою причиною зазначених процесів є утворення аморфного GeO вже на стадії прожарювання.

Система $\text{Ge} - \text{SnO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$

$\text{Ge} - \text{SnO}_2$. Систему досить детально вивчено раніше [3] методом ІЧ спектроскопії пропускання. Індивідуальний діоксид Стануму в ІЧ діапазоні спектру проявляє лише декілька піків, що відповідають коливанням зв'язків $\text{Sn}-\text{O}$, серед яких відзначається вельми широкий та інтенсивний пік при 630 cm^{-1} , решта ж 2 піки є вузькими й також вельми інтенсивними.

$\text{SnO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$. Додавання B_2O_3 до SnO_2 призводить до різкої зміни ІЧ спектральної кривої (рис. 4, таблиця). У спектрі з'являється велика кількість вельми інтенсивних смуг і піків, характерних для B_2O_3 .

Положення піків $\text{OH} -$ груп є близьким до таких у системах на основі In_2O_3 і B_2O_3 . Характерним є суттєве зменшення кількості та послаблення інтенсивності смуг коливань зв'язків $\text{Sn}-\text{O}$ та поява нових, вельми інтенсивних піків, зумовлених коливаннями зв'язків $\text{B}-\text{O}$, віднесення яких є досить складним. Спостерігається суттєвий гіпсохромний зсув піків валентних коливань зв'язків $\text{Sn}-\text{O}$ відносно таких для SnO_2 (рис. 4, таблиця).

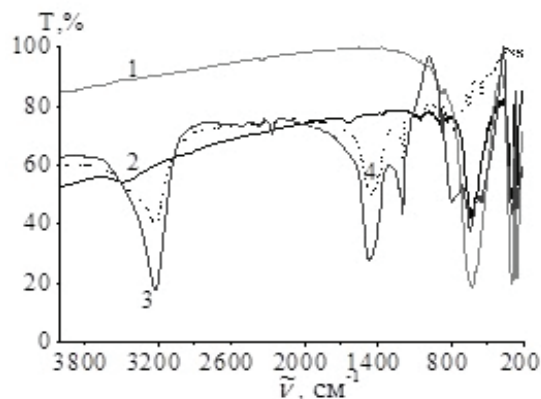


Рис. 4. ІЧ спектри пропускання зразків системи $\text{Ge} - \text{SnO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$:
1 – SnO_2 , 2 – $\text{Ge} - \text{SnO}_2$, 3 – $\text{SnO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$, 4 – $\text{Ge} - \text{SnO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$

Fig. 4. IR transmittance spectra of the specimens of the system $\text{Ge} - \text{SnO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$:
1 – SnO_2 , 2 – $\text{Ge} - \text{SnO}_2$, 3 – $\text{SnO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$, 4 – $\text{Ge} - \text{SnO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$

$\text{Ge} - \text{SnO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$. Крім наявних у попередній системі характерних смуг поглинання, на ІЧ кривих з'являються нові піки та зникають деякі інші. Смуг коливань, пов'язаних зі зв'язками $\text{Ge}-\text{O}$, однозначно не виявлено. Натомість кількість й інтенсивність піків, що відповідають коливанням зв'язків $\text{Sn}-\text{O}$, помітно зменшилась, до того ж у них також виявлено помітний гіпсохромний зсув; можливо, як і у попередній системі ($\text{Ge} - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$) це є відображенням аморфізації через утворення GeO , а також сполук $\text{Sn}(\text{II})$ (рис. 4, таблиця).

Ситуація з фазовими рівновагами у даній системі є багато в чому аналогічною попередній системі. Скоріш за все, хімічна взаємодія між компонентами системи $\text{SnO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ не відбувається. Проте, через нездатність SnO_2 до склування, на відміну від GeO_2 , характер фазових рівноваг, скоріш за все, є подібним до такого у системі $\text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ [8] з кристалізацією відповідної стабільної фази. Що стосується системи $\text{Ge} - \text{SnO}_2$, згідно [3], у ній частково відбувається ендотермічна реакція ($\Delta H_{298}^\circ = +40$ кДж/моль) за схемою, аналогічною до (3):



Утворювані продукти реакції є леткими, але SnO значно поступається за леткістю монооксиду Германію, і тому його вміст є переважаючим. Саме SnO має реагувати з B_2O_3 з утворенням відносно стабільних сполук, можливо, за схемами:



завдяки чому рівновага реакції (6) має зсуватися у правий бік.

Випробування розробленого матеріалу на основі композитів зі стабілізуючою добавкою V_2O_3 (система $\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$) методом термічного випаровування у вакуумі дало наступні результати.

$\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$. Покриття нанесено при значеннях сили струму 120А протягом 15 хв. Спектр пропускання покриття на підкладці з кварцового скла вказує на область прозорості від 500 до 4500 нм.

$\text{GeO}_2 - \text{V}_2\text{O}_3$. Як показано вище, систему $\text{Ge} - \text{GeO}_2$ досліджено раніше [3], й встановлено її малу перспективність через надто низьку пружність пари та підвищену реакційну здатність GeO_2 щодо матеріалу випарника. Для з'ясування впливу добавки V_2O_3 на поведінку GeO_2 проведено попереднє випробування системи $\text{GeO}_2 - \text{V}_2\text{O}_3$ шляхом термічного випаровування у вакуумі при силі струму через випарник у 130А. Встановлено, що система не витримала випробування: задовго до встановлення стаціонарного стану випаровування, тобто до досягнення тиску пари у 1Па, випарник було зруйновано, очевидно, через взаємодію його з GeO_2 .

ВИСНОВКИ

1. Проведено аналіз стану розробки композитів на основі систем Германій – оксид металу для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру й встановлено перспективність використання як оксидів металів In_2O_3 , GeO_2 , SnO_2 .

2. Уведення стабілізуючої добавки V_2O_3 до оксидних композитів суттєво впливає на фазовий склад та спектральні характеристики систем $\text{Ge} - \text{M}_x\text{O}_y - \text{V}_2\text{O}_3$, де $\text{M}_x\text{O}_y - \text{In}_2\text{O}_3$, GeO_2 , SnO_2 , що свідчить про певну хімічну взаємодію між компонентами систем.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бубис И.Я., Вейденбах В.А., Духопел И.И., Зубаков В.Г., Качкин С.С., Кузнецов С.М., Лисицын Ю.В., Окатов М.А., Петровский Г.Т., Придатко Г.Д., Сергеев Л.В., Смирнов В.И., Суйковская Н.В., Торбин И.Д., Чунин Б.А. Справочник технолога-оптика / Под общ. ред. Кузнецова С.М. и Окатова М.А. Л.: Машиностроение, 1983. – 414 с.
2. Pal U., Casarrubias – Segura G., Zarate-Corona O. Preparation of Ge/ZnO nanocomposites by radio frequency alternate sputtering // Solar energy materials & solar cells. – 2003. – Vol. 76, N 3. – P. 305-312. [https://doi.org/10.1016/s0927-0248\(02\)00282-9](https://doi.org/10.1016/s0927-0248(02)00282-9)
3. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р., Садковська Л.В. Вплив взаємодії на оптичні властивості композитів систем $\text{GeO}-\text{GeO}_2$ та $\text{Ge}-\text{GeO}_2(\text{SnO}_2)$ // Укр. хім. журн. – 2013. – Т. 79, № 10. – С. 91-95.
4. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Тімухін Є.В. CVD-композити як перспективні матеріали для інтерференційної оптики ІЧ – діапазону спектра (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 2. – С. 307-315.
5. Зінченко В.Ф., Соболь В.П., Магунов І.Р., Мозкова О.В. Монооксид германію – перспективний матеріал інтерференційної оптики інфрачервоного діапазону спектру // Вопросы химии и хим. технол. – 2018. – № 6. – С. 29-33.
6. Зінченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тімухін Є.В. Кислотно-основные свойства неорганических соединений : монография / Одесса: Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2016. – 144 с.
7. Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Нечипоренко Г.В., Стоянова І.В., Садковська Л.В. Спектроскопічне дослідження взаємодії у системах $\text{Ge}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Sn(IV)}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}$) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – Т.18, № 3– С. 347-353.
8. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып.5.Двойные системы.Ч.1 / Отв. ред. Ф.Я. Галахов. Л.: Наука, 1985. – 284 с.
9. Pottier M.J. Sur l'amélioration des conditions de synthese d'orthoborates pur a l'etat de poudres microcristallines // C.r. Acad.Sci., C. – 1976. – Vol. 282, N 3. – P. 157-159.

Стаття надійшла до редакції 14.02.2020

**В. Ф. Зинченко¹, И. Р. Магунов¹, А. В. Вольчак¹, О. В. Мозковая²,
С. В. Кулешов³**

¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
86 Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²Казенное предприятие специального приборостроения «Арсенал»,
научно-производственный-технологический комплекс 5, ул. Московская, 8,
Киев, 02010, Украина, e-mail: borisgor@ukr.net

³Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
проспект Палладина, 32/34, 03680, Київ-142, Украина, e-mail: omelchuk@ionc.kar.net

КОМПОЗИТЫ СИСТЕМ ГЕРМАНИЙ – ОКСИД МЕТАЛЛА (M – In, Ge, Sn) – ОКСИД БОРА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ОПТИКИ ИК ДИАПАЗОНА СПЕКТРА

Разработан принципиально новый тип материалов – композиты на основе систем германий – оксид металла для нанесения интерференционных покрытий оптики ИК диапазона спектра. Образование пары летучих веществ (одно из которых – германий моноксид) и их рекомбинация характерны для соединений германия и некоторых р-металлов (In, Ge, Sn), обладающих различной летучестью в низшей и высшей степенях окисления. Предложено введение стабилизирующей добавки B_2O_3 к системам, в частности, $Ge - In_2O_3$ ($-GeO_2, -SnO_2$). Показано, что между B_2O_3 , обладающим кислотными свойствами, и In_2O_3 преимущественно основной природы происходит взаимодействие, приводящее к образованию сложнооксидного соединения – ортобората индия состава $InBO_3$. Этот факт находит свое подтверждение методом рентгеновского фазового анализа и ИК спектроскопии пропускания. Установлено, что добавка B_2O_3 не только влияет на фазовый состав образцов, но и на положение колебательных полос In_2O_3 . В свою очередь, наличие элементного германия в системе приводит к увеличению содержания $InBO_3$, причина чего остается не выясненной. В то же время в системах $Ge - GeO_2(SnO_2) - B_2O_3$ образование тройных соединений не установлено. Скорее всего, в первой из систем имеет место стеклообразование, в то время, как в системе с SnO_2 визуально наблюдается расслоение в жидкой фазе и образование фаз неустойчивого состава. Частичные системы $GeO_2(SnO_2) - B_2O_3$ в процессе испарения в вакууме разрушают материал испарителя из-за весьма высоких температур процессов. Напротив, систему $Ge - In_2O_3 - B_2O_3$ удалось успешно испарить и получить довольно прочное покрытие. Очевидно, взаимодействие между германием, оксидом металла и B_2O_3 приводит к образованию сложных оксидов типа боратов металлов в различных степенях окисления, что стабилизирует процесс испарения в вакууме и конденсации на подложке покрытий с необходимыми оптическими и эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: германий, оксиды металлов, бор оксид, структура, спектральные характеристики.

**V. F. Zinchenko¹, I. R. Magunov¹, G. V. Volchak¹, O. V. Mozkova²,
S. V. Kuleshov³**

¹A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorf'ska Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²State Enterprise for Special Instrument Making «Arsenal», 8, Moscovska Street, 02010, Kyiv, Ukraine, e-mail: borisgor@ukr.net

³V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine, 32/34, Palladina Av., 03680, Kyiv, Ukraine, e-mail: omelchuk@ionc.kar.net

COMPOSITES OF THE SYSTEMS GERMANIUM – METAL (M – In, Ge, Sn) OXIDE – BORON OXIDE AS PROSPECTIVE MATERIALS FOR INTERFERENCE OPTICS OF AN IR SPECTRUM RANGE

A fundamentally new type of materials – composites based on the Germanium- metal oxide systems – for applying interference coatings of IR spectral optics has been developed. The formation of a pair of volatile substances (one of them being Germanium monoxide), and their recombination is characteristic of compounds of Germanium and some p-metals (In, Ge, Sn), which have different volatilities in the lower and higher oxidation states. The introduction of a stabilizing additive B_2O_3 to systems Ge – In_2O_3 (– GeO_2 , – SnO_2) is proposed. It has been shown that between B_2O_3 , which has acidic properties and In_2O_3 , mainly of a basic nature, an interaction occurs that results in the formation of a complex oxide compound, Indium orthoborate of the $InBO_3$ composition. This fact is confirmed by X-ray phase analysis and IR transmission spectroscopy. It has been established that B_2O_3 addition not only affects the phase composition of the samples, but also the position of the In_2O_3 vibrational bands. In turn, the presence of elemental Germanium in the system results in an increase in $InBO_3$ content, the reason for which remains unclear. At the same time, the formation of ternary compounds in Ge – GeO_2 (SnO_2) – B_2O_3 systems has not been established. Most likely, glass formation takes place in the first of the systems, while in the system with SnO_2 , immiscibility in the liquid phase and the formation of phases of unknown composition are visually observed. Partial systems GeO_2 (SnO_2) – B_2O_3 during evaporation in vacuum destroy the material of the evaporator due to very high temperatures of the processes. On the contrary, the Ge- In_2O_3 – B_2O_3 system was successfully evaporated and a fairly strong coating was obtained. Presumably the interaction between Germanium, metal oxide and B_2O_3 results in the formation of complex oxides such as borates of metals in various oxidation states, which stabilizes the evaporation process in vacuum and condensation of the coating with the necessary optical and operational properties.

Keywords: Germanium, metal oxides, Boron oxide, structure, spectral characteristics.

REFERENCES

1. Bubis I.YA., Veydenbakh V.A., Dukhopel I.I., Zubakov V.G., Kachkin S.S., Kuznetsov S.M., Lisitsyn Iu.V., Okatov M.A., Petrovskiy G.T., Pridatko G.D., Sergeyev L.V., Smirnov V.I., Suykovskaya N.V., Torbin I.D., Chudin B.A. *Spravochnik tekhnologa-optika*. Pod obshch. red. Kuznetsova S.M. i Okatova M.A. [Directory for optics technologist] Ed. Kuznetsov S.M. and Okatov M.A. Leningrad, Mashinostroyeniye. 1983, 414 p. (in Russian)
2. Pal U., Casarrubias – Segura G., Zarate-Corona O. *Preparaion of Ge/ZnO nanocomposites by radio frequency alternate sputtering*. Solar energy materials & solar cells, 2003, vol. 76, no 3, pp. 305-312. [https://doi.org/10.1016/s0927-0248\(02\)00282-9](https://doi.org/10.1016/s0927-0248(02)00282-9)
3. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Mozkova O.V., Magunov I.R., Sadkovska L.V. *Vplyv vzayemodiyi na optychni vlastyivosti kompozytiv system $GeO-GeO_2$ ta $Ge-GeO_2(SnO_2)$* [Influence of interaction on the optical properties

- of composites of GeO-GeO_2 and $\text{Ge-GeO}_2(\text{SnO}_2)$ systems] *Ukrainskyy Khimichnyy Zhurnal*, 2013, vol. 79, no 10, pp. 91-95. (in Ukrainian)
4. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Timukhin Ye.V. CVD – kompozyty iak perspektyvni materialy dlia interferentsiynoi optyki ICh diapazonu spektru (ogliad) [CVD – composites as perspective materials for interference optics of an IR spectrum range (review)], *Fizyka i Khimiia tvergoho tila*, 2015, vol.16, No2, pp.307-315 (in Ukrainian).
 5. Zinchenko V.F., Sobol V.P., Magunov I.R., Mozgova O.V. *Monooksid Germaniu iak perspektyvnyy material dlia interferentsiynoi optyki infrachervonoho spectral'noho diapazonu* [Germanium monoxide as a promising material for interference optics of infra-red spectral range] *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2018, no 6, pp. 29-33. (in Ukrainian)
 6. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P., Timukhin Ie.V. *Kislotno-osnovnyie svoistva neorganicheskikh soedineniy : monografiia* [Acid-basic properties of inorganic compounds : a monograph] Odessa, I.I.Mechnikov Odessa national university, 2016, 144 p. (in Russian)
 7. Zinchenko V.F., Magunov I.R., Nechyporenko G.V., Stoyanova I.V., Sadkovska L.V. *Spectroscopicne doslidzhennia vzaiemodii u systemakh $\text{Ge-In}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ (M-Sn(IV), La, Sm, Eu)* [Spectroscopic research of interaction in the systems $\text{Ge-In}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ (M-Sn(IV), La, Sm, Eu)], *Fizyka i Khimiia tverdoho tila*, 2017, vol. 18, no 3, pp. 347-353 (in Ukrainian)
 8. *Diagrammy sostoyaniya sistem tugoplavkikh oksidov: Spravochnik. Vyp.5. Dvoynyie sistemy. Ch.1. Otv.red. F.Ia.Galakhov* [Diagrams of state of the systems of refractory oxides: Directory. Iss.5 Binary systems. P.1] Ed. F.Ia. Galakhov. Leningrad, Nauka, 1985, 284 p. (in Russian)
 9. Pottier M.J. *Sur l'amelioration des conditions de synthese d'orthoborates pur a l'etat de poudres microcristallines*. C.r. Acad.Sci., C., 1976, vol. 282, no 3, pp.157-159.

УДК 546.719:54-386

А. В. Сліпкань, Д. Є. Китова, О. В. Штеменко

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна, email: n.kolesova1993@gmail.com

ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТОК ЦИРКОНІЙ ГІДРОГЕНФОСФАТУ, НАВАНТАЖЕНИХ СИСТЕМОЮ РЕНІЙ(III)/ЦИС-ПЛАТИН

Отримано неорганічні шаруваті наночастки цирконій гідрогенфосфату, навантажені комбінованою системою комплексна сполука диренію(III) / *цис*-платин. За процесом інтеркаляції стежили за допомогою електронної абсорбційної спектроскопії. Встановлено, що *цис*-платин координується у аксіальні положення комплексної сполуки диренію(III). Методом рентгенівської порошкової дифракції доведено збільшення міжшарового простору цирконій гідрогенфосфату після реакції. Отримані дифракційні піки свідчать про інтеркаляцію біадерних комплексів ренію(III), *цис*-платину та продуктів взаємодії цих сполук. Враховуючи збільшення міжшарових відстаней, характерних для інтеркальованої сполуки диренію(III), можна стверджувати, що *цис*-платин виконує роль преінтеркалятора. За допомогою кількісного аналізу було визначено відсоток включення сполуки диренію(III) у наночастках.

Ключові слова: реній(III), *цис*-платин, цирконій гідрогенфосфат, наночастки.

Все більшого розвитку у фармакології сучасності набуває комбінована терапія захворювань – застосування комбінації ліків, які взаємно підсилюють дію та знижують токсичність одне одного. Зокрема протиракові препарати найбільш ефективні при застосуванні у комбінації [1].

Необхідність створення комбінованих препаратів для лікування онкологічних захворювань викликана токсичною дією багатьох речовин, що вже застосовуються на практиці і є досить ефективними. Представниками таких препаратів є *цис*-платин – *цис*-діаміндихлороплатина(II) – *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]. Цей препарат є широко використовуваним хіміотерапевтичним засобом та застосовується як у чистому вигляді, так і у ліпосомній формі (ліпоплатин) [2]. Основним недоліком при використанні *цис*-платину є його тяжка нефротоксичність, яка може виникнути вже на перших етапах лікування [3].

У попередніх роботах наукової групи кафедри неорганічної хімії ДВНЗ УДХТУ описано створення та дослідження комбінованої системи комплексна сполука ренію(III) / *цис*-платин [4,5]. Показано, що між сполукою диренію(III) та *цис*-платином відбувається хімічна взаємодія. Також було встановлено ефективність комбінування *цис*-платину з комплексними сполуками диренію(III) для лікування щурів з карциномою Герена Т8. Найважливішим залишається той факт, що комплексні сполуки диренію(III) не лише підсилюють протипухлинні властивості *цис*-платину, а і значно знижують його токсичність [6].

Враховуючи перспективність використання системи реній(III)/*цис*-платин, було синтезовано наночастки цирконій гідрогенфосфату, навантажені такою системою у мольному співвідношенні реній(III)/*цис*-платин/ZrP=4/1/20 [7] та досліджено деякі характеристики цих наночасток.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Цирконій(IV) гідрогенфосфат $ZrP - \theta-Zr(HPO_4)_2$ було отримано за методикою [8].

Біс-диметилсульфоксидо-цис-тетрахлороди- μ -півалатодиреній(III) – *cis*- $[Re_2((CH_3)_3CCOO)_2Cl_4] \cdot 2DMCO$ отримували за методикою [9]; *транс*-тетрахлороди- μ -півалатодиреній(III) – *trans*- $Re_2((CH_3)_3CCOO)_2Cl_4$ отримували за [10]; трихлоротри- μ -півалатодиреній(III) – $Re_2((CH_3)_3CCOO)_3Cl_3$ отримували за вдосконаленою методикою [11]; дихлоротетра- μ -півалатодиреній(III) – $Re_2((CH_3)_3CCOO)_4Cl_2$ отримували за [12].

Цис-платин *cis*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ синтезовано за методикою [13].

Наночастки цирконій гідрогенфосфату у мольному співвідношенні реній(III) / цис-платин / ZrP 4/1/20 отримували безпосередньою взаємодією наночасток ZrP та відповідних комплексних сполук [14]. Для цього до розчину комплексної сполуки ренію(III) в ацетонітрилі ($5 \cdot 10^{-4}M$) додавали необхідну кількість $\theta-ZrP$, після чого додавали розчин цис-платину. Аналогічно до синтезу наночасток без цис-платину [15], суспензії, у яких проходив процес інтеркаляції, перемішували протягом 5 діб. Отримані наночастки багаторазово промивали дистильованою водою та сушили у муфельній шафі за температури 50-60°C.

Спектроскопічні дослідження процесів інтеркаляції кластерних сполук диренію(III) у міжшаровий простір цирконій гідрогенфосфату проводили на спектрофотометрі «Specord M-40» в області 25000-8500 cm^{-1} .

Міжшарова відстань визначалася методом рентгенівської порошкової дифракції з використанням рентгенівського дифрактометра MPD-Empyrean-Apex II (Франція, Institut des Molécules et Matériaux du Mans) у монохроматизованому Cu-Co-Cr випроміннені ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Суспензії, у яких проходив процес інтеркаляції, центрифугували до отримання розчинів, які досліджували методом електронної абсорбційної спектроскопії.

В електронних спектрах поглинання (ЕСП) розчинів, у яких проходив процес інтеркаляції комплексних сполук диренію(III) представників усіх структурних типів системи реній(III) / цис-платин 4/1 у міжшаровий простір цирконій гідрогенфосфату з часом спостерігали зсуви характеристичних смуг поглинання. Такі зміни обумовлені інтеркаляцією комплексної сполуки певного структурного типу, а саме координацією фосфатних груп наночасток до кластерного фрагменту $Re-Re$. Крім того, в усіх електронних спектрах з'являлась смуга поглинання, не характерна для комплексів ренію(III) в області 14 285 cm^{-1} . Така поведінка в ЕСП, як свідчать результати попередніх досліджень спектральної поведінки розчинів за формування наноліпосом, вказують на координацію цис-платину в аксіальні положення комплексної сполуки ренію(III) [6].

Так, для цис-структурного типу сполуки диренію(III) (рис.1а) спостерігали поступовий батохромний зсув характеристичної смуги поглинання із області 15 625 cm^{-1} в область 14 900 cm^{-1} , а також появу нової смуги поглинання в області 14 285 cm^{-1} . Появу нового піку в області 14 285 cm^{-1} може свідчити про утворення змішаної фази – інтеркальованого *cis*- $Re_2((CH_3)_3CCOO)_2Cl_4 \cdot 2DMCO$ та

продукту взаємодії $cis\text{-Re}_2((\text{CH}_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO})$ з *цис*-платином. Координація *цис*-платину у аксіальні положення кластерного фрагменту Re-Re обумовлює зсув характеристичної смуги поглинання для $cis\text{-Re}_2((\text{CH}_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO})$ в область більших значень довжин хвиль.

Для *транс*-структурного типу (рис. 1б) спостерігали поступовий зсув характеристичної смуги поглинання з області $16\,300\text{ cm}^{-1}$ в область $15\,625\text{ cm}^{-1}$ та зникнення смуги в області $12\,800\text{ cm}^{-1}$. Окрім того, через 1 добу з'являлась нова смуга поглинання в області $14\,285\text{ cm}^{-1}$.

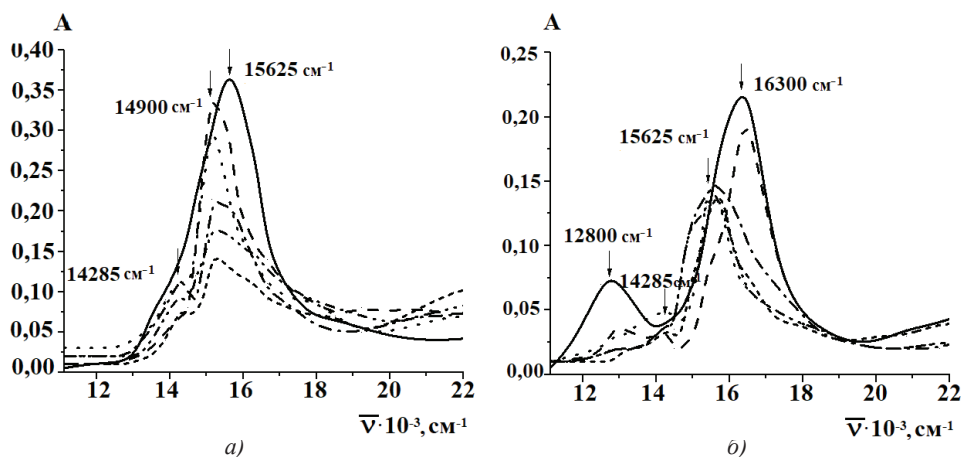


Рис. 1. а) ЕСП системи $cis\text{-Re}_2((\text{CH}_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO})/cis\text{-[Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP}$ та б) $trans\text{-Re}_2((\text{CH}_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4)/cis\text{-[Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP}$ у співвідношенні 4/1/20 протягом часу: — $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ розчин сполуки ренію(III), ----- 1 доба, ····· 2 доби, -·-·- 3 доби, -·-·- 4 доби; ····· 5 діб. Контроль – ацетонітрил

Fig. 1. а) EAS system $cis\text{-Re}_2((\text{CH}_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO})/cis\text{-[Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP}$ and б) EAS system $trans\text{-Re}_2((\text{CH}_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4)/cis\text{-[Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP}$ in molar ratio 4/1/20 over time: — $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ rhenium(III) compound solution, ----- 1 day, ····· 2 days, -·-·- 3 days, -·-·- 4 days; ····· 5 days. Control – acetonitrile

Для трихлоротри- μ -карбоксилатів диренію(III) характеристична смуга поглинання знаходиться в області $17\,857\text{ cm}^{-1}$, яка в процесі інтеркаляції поступово зсувається в область $16\,129\text{ cm}^{-1}$ (рис.2а). Також спостерігається поява нового піку в області $14\,285\text{ cm}^{-1}$.

Характеристичними для тетрахлороди- μ -карбоксилатів диренію(III) є дві смуги поглинання в області $20\,000$ та $25\,000\text{ cm}^{-1}$. У результаті інтеркаляції відбувається зсув характеристичних смуг $20\,000$ та $25\,000\text{ cm}^{-1}$ в область $17\,900$ та $24\,000\text{ cm}^{-1}$ відповідно (рис.2б), а також поява нової смуги в області $14\,285\text{ cm}^{-1}$.

Для кожної із досліджуваних систем спостерігали поступове зниження концентрації відповідних комплексних сполук у розчині, що не пов'язано із впливом розчинника. Ці зміни обумовлені поступовою інтеркаляцією речовини, що утворилася, у міжшаровий простір наночасток.

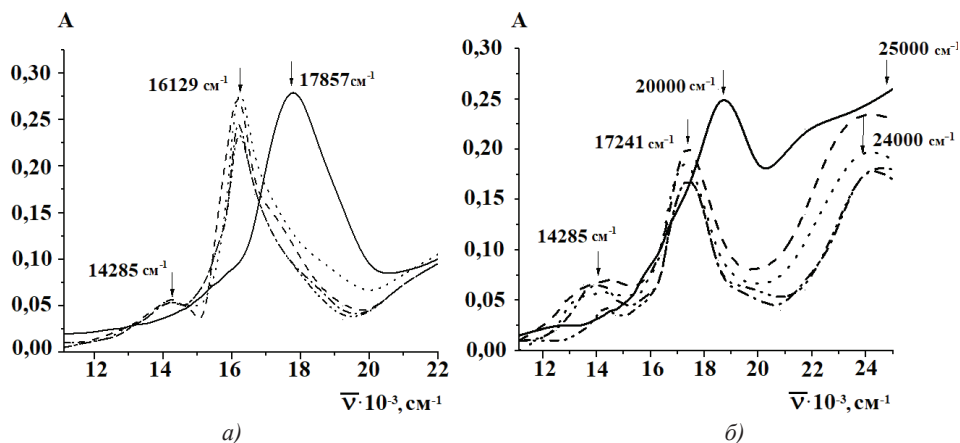


Рис. 2. **a)** ЕСП системи $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_3\text{Cl}_3/\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP}$ та **б)** ЕСП системи $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4\text{Cl}_2/\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP}$ у співвідношенні 4/1/10 протягом часу: — $5 \cdot 10^{-4}$ М розчин сполуки ренію(III), ----- 1 доба, ····· 2 доби, -·-·-· 3 доби, - - - - - 5 діб. Контроль – ацетонітрил

Fig. 2. **a)** EAS system $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_3\text{Cl}_3/\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP}$ and **б)** EAS system $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4\text{Cl}_2/\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP}$ in molar ratio 4/1/20 over time: — $5 \cdot 10^{-4}$ M rhenium(III) compound solution, ----- 1 day, ····· 2 days, -·-·-· 3 days, - - - - - 5 days. Controle – acetonitrile

Отримані продукти інтеркаляції досліджували за допомогою рентгенівської порошкової дифракції. Дифракційні картини зразків кожного із продуктів інтеркаляції показують значення міжшарової відстані, що відповідає інтеркальованому *цис*-платину при значенні кута $2\theta = 11,3^\circ$. При орієнтації *цис*-платину під кутом 45° відносно площини шару ZrP міжшарова відстань становитиме приблизно 9,3 Å [16], що спостерігаємо на дифрактограмі системи *cis*- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}/\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP}$ 4/1/20 (рис.3а). Міжшарова відстань 12,08 Å та 14,87 Å відповідає інтеркальованій сполуці диренію(III) *цис*-структурного типу. Крім того, наявність піку 7,6 Å свідчить про утворення змішаної фази. Цікавим залишається той факт, що у присутності *цис*-платину на дифрактограмі спостерігаємо появу збільшеної міжшарової відстані, не характерної ані для інтеркальованих комплексів диренію(III), ані для *цис*-платину. Можна зробити висновок, що *цис*-платин виконує роль преінтеркалятора, розширюючи міжшаровий простір ZrP для вільної інтеркаляції комплексу диренію(III). Враховуючи дані досліджень взаємодії системи реній(III)/*цис*-платин з фосфатидилхоліном у ліпосомній формі [6], можна стверджувати про взаємодію комплексу ренію(III) та *цис*-платину. Таким чином, можливо розрахувати міжшарові відстані в продукті інтеркаляції для кожного із структурних типів при взаємодії з *цис*-платином. Так, найменша відстань L–Re–Re–L становить 6,88 Å, тому додаючи 2 молекули *цис*-платину і 6,6 Å ZrP: $6,88 + 2,7 + 2,7 + 6,6 = 18,88$ Å. Зменшення цієї відстані обумовлене стисканням утво-

реної сполуки шарами ZrP. Крім того, розгалужені ліганди здатні ховатись у так званих «кишенях» ланцюжків ZrP.

На дифрактограмі продукту інтеркаляції *транс*- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4/\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP}$ (рис. 3б) міжшарова відстань, що відповідає інтеркальованому *цис*-платину склала 8,93 Å. Враховуючи розміри *цис*-платину, мінімальна міжшарова відстань для продукту інтеркаляції *цис*-платин/ZrP становить 8,3 Å [16]. Також, аналогічно до дифракційної картини продукту інтеркаляції *цис*- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}/\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP}$, спостерігали наявність двох міжшарових відстаней, характерних для інтеркальованого *транс*- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4$ (14,26 Å та 11,94 Å). Міжшарова відстань 18,32 Å свідчить про інтеркаляцію продукту взаємодії *транс*- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4$ та *цис*-платину.

У разі розташування *цис*-платину перпендикулярно до площини шарів цирконій гідрофосфату, спостерігається міжшарова відстань 11,8 Å, як на дифрактограмі продукту інтекаляції $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_3\text{Cl}_3/\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP}$ (рис. 4а). Крім того, як свідчать дані досліджень науковців світу [16], інтеркаляція *цис*-платину проходить із заміщенням хлоридних лігандів на фосфатні ліганди ZrP через атоми Оксигену. Також на дифрактограмі можна побачити міжшарові відстані, характерні для продуктів інтеркаляції $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_3\text{Cl}_3$ – 14,66 Å та 16,29 Å. Міжшарова відстань 19,00 Å свідчить про інтеркаляцію продукту взаємодії $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_3\text{Cl}_3$ з *цис*-платином.

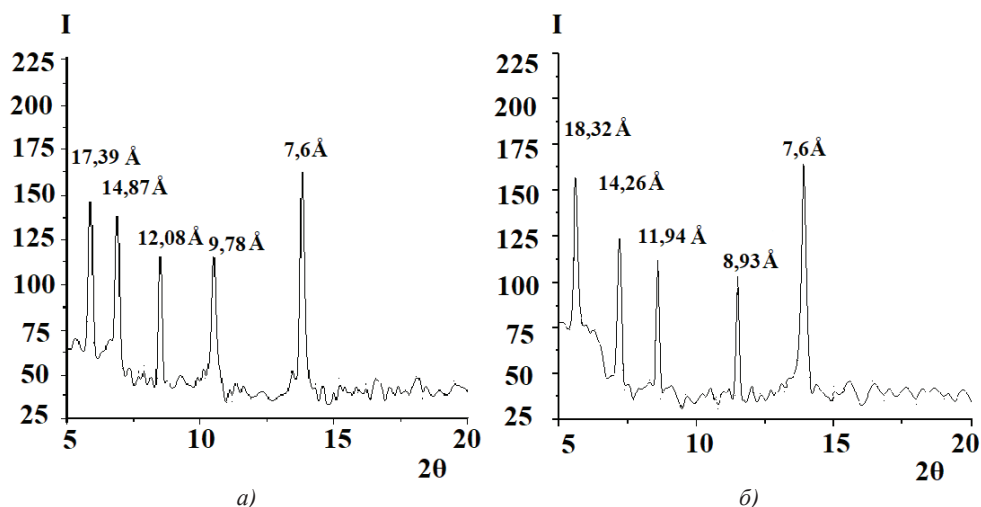


Рис. 3. Дифрактограма зразка (а) *cis*- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}/\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP}$ 4/1/20 та (б) *транс*- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4/\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP}$ 4/1/20

Fig. 3. The diffraction pattern of the sample (а) *cis*- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}/\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP}$ 4/1/20 та (б) *транс*- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4/\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP}$ 4/1/20

Винятковою залишається дифракційна картина дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III), для яких збільшеної відстані на дифрактограмі немає (рис.4б). Максимум 9,09 Å вказує на інтеркаляцію *цис*-платину, 11,8 Å та 14,66 Å – на наявність у міжшаровому просторі дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III). Однак, судячи зі змін в ЕСП розчинів, у яких проходив процес інтеркаляції, взаємодія комплексної сполуки диренію(III) з *цис*-платиною все ж відбувається. Така картина дозволяє зробити припущення про те, що продукт взаємодії тетракарбоксилату диренію(III) та *цис*-платину координується на поверхні наночасток.

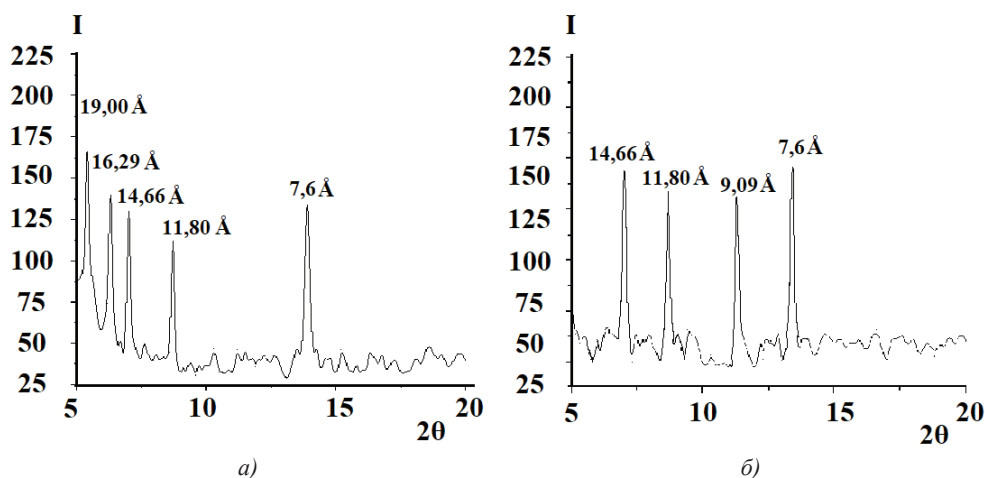


Рис. 4. Дифрактограма зразка (а) $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_3\text{Cl}_3/\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP } 4/1/20$ та (б) $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4\text{Cl}_2/\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP } 4/1/20$

Fig. 4. The diffraction pattern of the sample (а) $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_3\text{Cl}_3/\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP } 4/1/20$ та (б) $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4\text{Cl}_2/\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{ZrP } 4/1/20$

Кількісне визначення інтеркальованої сполуки ренію(III) засноване на реакції заміщення карбоксилатних груп кластерного фрагменту Re-Re на Cl⁻ у концентрованій хлоридній кислоті. Кількість утвореного $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ фіксували за допомогою електронного спектра, де характерною смугою поглинання є смуга в області $\approx 14\,700\text{ см}^{-1}$, відповідна $\delta \rightarrow \delta^*$ -електронному переходу [5]. У результаті реакції спостерігали забарвлення розчину в блакитний колір, що свідчить про утворення $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$.

Схема реакції для *cis*- $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$:



Концентрацію утвореного іону $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ визначали за градувальним графіком.

Відсотковий вміст розраховували за оптичною густиною розчинів відповідних продуктів інтеркаляції. Вміст Ренію у наночастках склав 40-42 % у залежності

від структурного типу інтеркальованої сполуки. Такий вміст Ренію у наночастках більший у порівнянні з наночастками без *цис*-платину [15], що також може свідчити про те, що *цис*-платин виконує роль преінтеркалятора.

ВИСНОВКИ

Синтезовано наночастки цирконій гідрогенфосфату, навантажені комбінованою системою сполука ренію(III) / *цис*-платин. За допомогою електронної абсорбційної спектроскопії встановлено, що під час інтеркаляції *цис*-платин координується у аксіальне положення сполуки ренію(III). Дифрактограми продуктів інтеркаляції вказують на інтеркаляцію *цис*-платину, сполуки ренію(III) та продукту взаємодії сполуки ренію(III) та *цис*-платину. Крім того, кількісний аналіз зразків вказує на збільшений відсоток включення сполуки ренію(III), у порівнянні із наночастками без *цис*-платину. Таку особливість можна пояснити тим, що у даній системі *цис*-платин виконує роль преінтеркалятора. Отримані наночастки комбінованої дії мають перспективи застосування у медичній практиці для лікування пухлинних захворювань.

ВДЯЧНІСТЬ

Автори висловлюють вдячність Міністерству освіти і науки України за фінансування досліджень, проведених у рамках НДР №43/171390 «Розробка наносистем для спрямованої доставки лікарських препаратів» (державний реєстраційний номер 0117U006416, 2017-2020 рр.).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Neshasteh-Riz A., Mazaheri Z., Koosha F., Hoormand M. The combination of metformin and disulfiram-Cu for effective radiosensitization on glioblastoma cells rezaei narges // *Cell J.* – 2020. – Vol. 22, N 3. – P. 263-272. <https://doi.org/10.22074/cellj.2020.6798>.
2. Fong C.W. Cisplatin cyclodextrin complexes as potential free radical chemoradiosensitizers for enhanced cisplatin treatment of cancers: a quantum mechanical study // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2017. – Vol. 89, N 3-4. – P. 343-351. <https://doi.org/10.1007/s10847-017-0760-2>.
3. Adalil F., Gonul Y., Kocak A. The effects of thymoquinone against cisplatin-induced neurotoxic rat model // *Acta Cir. Bras.* – 2016. – Vol. 31, N 4. – P. 271-278. <https://doi.org/10.1590/S0102-865020160040000008>.
4. Shtemenko N., Collery P., Shtemenko A. Dichlorotetra- μ -Isobutytratodirhenium (III): enhancement of cisplatin action and RBC-stabilizing properties // *Anticancer Res.* – 2007. – Vol. 27. – P. 2487-2492.
5. Shtemenko A.V., Collery P., Shtemenko N.I., Domasevitch K.V., Zabitskaya E.D., Golichenko A.A. Synthesis, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin // *Dalton Trans.* – 2009. – Vol. 26, N 14. – P. 5132-5136. <https://doi.org/10.1039/b821041a>.
6. Li Z., Shtemenko N.I., Yegorova D.Y., Babiy S.O., Brown A.J., Yang T., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. Liposomes loaded with a dirhenium compound and cisplatin: preparation, properties and improved in vivo anticancer activity // *J. Liposome Res.* – 2015. – Vol. 25, N 1. – P. 78-87. <https://doi.org/10.3109/08982104.2014.954127>.
7. Shtemenko N.I., Zabitskaya E.D., Berzenina O.V., Yegorova D.E., Shtemenko A.V. Liposomal forms of rhenium cluster compounds: enhancement of biological activity // *Chem. Biodivers.* – 2008. – Vol. 5, N 8. – P. 1660-1667. <https://doi.org/10.1002/cbdv.200890153>.
8. Clearfield A., Stynes J.A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behavior // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1964. – Vol. 26. – P. 117-129. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80238-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80238-4).
9. Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Z., Paramonova K.V., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. Synthesis, X-ray structure, interactions with DNA, remarkable in vivo tumor growth suppression and nephroprotective activity of cis-tetrachloro-dipivalato dirhenium(III) // *J. Inorg. Biochem.* – 2013. – Vol. 129. – P. 127-134. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.001>.

10. Штеменко А.В., Котельникова А.С. Образование биядерных галогенкарбоксилатных соединений рения с четверной связью металл-металл // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1980. – № 11. – С.2630-2632.
11. Слипкань А.В., Китова Д.С., Штеменко О.В. Наночастиці цирконій гідрофосфату, навантажені трихлоротри- μ -карбоксилатами диренію(III) // Вопр. химии и хим. технологии. – 2018. – № 2. – С.39-45.
12. Cotton F.A., Oldham C., Robinson W.R. Some reactions of the octahlorodirhenate(III) ions. II. Preparations and properties of tetracarboxylato compounds // Inorg. Chem. – 1966. – Vol. 5, N 10. – P.1798-1804.
13. Брайэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1925. – Т.5. – 1825 с.
14. Slipkan A., Shtemenko N., Bray R. Obarska-Pempkowiak H., Shtemenko A.V. Aggregation properties of some zirconium phosphate loaded with dirhenium(III) complexes // Vopr. Khimii i Khim. Tekhnologii. – 2018. – N 6. – P.72-76. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-72-76>.
15. Slipkan A., Shtemenko N., Kytova D., Shtemenko A. Encapsulation of Dirhenium(III) Carboxylates into Zirconium Phosphate // Acta Chim. Slov. – 2020. – Vol. 67. – P. 1-9. <http://dx.doi.org/10.17344/acs.2019.5505>.
16. Diaz A., Millie L., Perez J., David A., Mukherjee A., Baez A., Clearfield A., Colon J.L. Direct intercalation of cisplatin into zirconium phosphate nanoplatelets for potential cancer nanotherapy // Nanoscale. – 2014. – Vol. 12. – P. 65-69. <http://dx.doi.org/10.1039/c3nr02206d>.

Стаття надійшла до редакції 30.04.2020

А. В. Слипкань, Д. Е. Китова, А. В. Штеменко

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
пр. Гагарина, 8, г. Днепр, 49005, Украина
email: n.kolesova1993@gmail.com

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ ЦИРКОНИЙ ГИДРОФОСФАТА, НАГРУЖЕННЫХ СИСТЕМОЙ РЕНИЙ(III)/ЦИС-ПЛАТИН

В работе раскрыта актуальная проблема создания наноразмерной формы доставки комбинированной системы комплекс дирения(III) / цис-платин с синергизмом действия, которая обладает выраженными противоопухолевыми свойствами и низкой токсичностью. В результате проведенной работы были получены неорганические слоистые наночастицы цирконий гидрофосфата, нагруженные комбинированной системой комплексное соединение дирения(III) / цис-платин. За процессом интеркаляции следили с помощью электронной абсорбционной спектроскопии. Помимо взаимодействия соединений дирения(III) с фосфатными группами наночастиц, было так же зафиксировано взаимодействие с цис-платином. Методом рентгеновской порошковой дифракции показано увеличение межслойного пространства цирконий гидрофосфата после реакции, что говорит об успешности интеркаляции. Полученные дифракционные пики свидетельствуют о внедрении биядерных комплексов рения(III), цис-платина и продуктов взаимодействия этих соединений в межслойное пространство цирконий гидрофосфата. Так же было замечено, что присутствие цис-платина увеличивает межслойное пространство при интеркаляции соединения дирения(III). Такая особенность говорит о том, что цис-платин служит преинтеркалятором в исследуемой системе. С помощью количественного анализа на четверную связь Re-Re было установлено процентное содержание дирения(III) в полученных наночастицах. В зависимости от структурного типа используемого соединения, содержание дирения(III) в наночастицах составило 40-42 %. Как можно судить из проведенных ранее исследований, включение дирения(III) в полученных наночастицах выше, чем в наночастицах без цис-платина, что свидетельствует об удачной комбинации соединений дирения(III) с цис-платином.

Ключевые слова: рений(III), цис-платин, цирконий гидрофосфат, наночастицы.

A. V. Slipkan, D. E. Kytova, O. V. Shtemenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin Av. 8, Dnipro, 49005,
Ukraine

email: n.kolesova1993@gmail.com

BASIC CHARACTERISTICS OF ZIRCONIUM PHOSPHATE NANOPARTICLES LOADED WITH RHENIUM(III) / CISPLATIN SYSTEM

The actual problem of creating a nanoscale delivery form of a combined system of rhenium(III) complex / cisplatin system with enhancing each other's actions, which has pronounced antitumor properties and low toxicity, is revealed in the work. The need to create combination drugs for the treatment of cancer caused by the toxic effects of many substances that are already used in practice and are effective. As a result of this work, inorganic layered zirconium phosphate nanoparticles loaded with a combined system of rhenium(III) complex / cisplatin were obtained. The intercalation process was monitored by electron absorption spectroscopy. In addition to the interaction of the rhenium(III) compounds with the phosphate groups of the nanoparticles, the interaction with the cisplatin was also recorded. The X-ray powder diffraction method shows an increase in the interlayer space of zirconium phosphate after the reaction, which indicates the success of intercalation. The obtained diffraction peaks indicate the incorporation of rhenium(III) complexes, cisplatin and the interaction products of these compounds into the interlayer space of zirconium phosphate. It was also observed that the presence of cisplatin increases the interlayer space upon intercalation of the rhenium(III) compound. This peculiarity indicates that cisplatin serves as a preintercalator in the system under study. By quantitative analysis, the percentage of rhenium(III) in the nanoparticles obtained was determined on the Re-Re quadruple bond. The quantitative determination of the intercalated rhenium(III) compound is based on the reaction of the substitution of the carboxylate groups of the Re-Re cluster moiety with Cl⁻ in concentrated hydrochloric acid. Depending on the structural type of compound used, the content of rhenium(III) in the nanoparticles was 40-42 %. As can be seen from previous studies, the incorporation of rhenium(III) in the obtained nanoparticles is higher than in the nanoparticles without cisplatin, which indicates a successful combination of rhenium(III) compounds with cisplatin. Obtained nanoparticles of combined action have prospects for use in medical practice for the treatment of tumor diseases.

Keywords: rhenium(III), cisplatin, zirconium phosphate, nanoparticles.

REFERENCES

1. Neshasteh-Riz A., Mazaheri Z., Koosha F., Hoormand M. *The combination of metformin and disulfiram-Cu for effective radiosensitization on glioblastoma cells rezaei narges*. Cell J., 2020, vol. 22, no 3, pp. 263-272. <https://doi.org/10.22074/cellj.2020.6798>.
2. Fong C.W. *Cisplatin cyclodextrin complexes as potential free radical chemoradiosensitizers for enhanced cisplatin treatment of cancers: a quantum mechanical study*. J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 2017, vol. 89, no 3-4, pp. 343-351. <https://doi.org/10.1007/s10847-017-0760-2>.
3. Adalil F., Gonul Y., Kocak A. *The effects of thymoquinone against cisplatin-induced neurotoxic rat model*. Acta Cir. Bras., 2016, vol. 31, no 4, pp. 271-278. <https://doi.org/10.1590/S0102-865020160040000008>.
4. Shtemenko N., Collery P., Shtemenko A. *Dichlorotetra-μ-Isobutyrate dirhenium (III): enhancement of cisplatin action and RBC-stabilizing properties*. Anticancer Res., 2007, vol. 27, pp. 2487-2492.
5. Shtemenko A.V., Collery P., Shtemenko N.I., Domasevitch K.V., Zabitskaya E.D., Golichenko A.A. *Synthesis, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin*. Dalton Trans., 2009, vol. 26, no 14, pp. 5132-5136. <https://doi.org/10.1039/b821041a>.
6. Li Z., Shtemenko N.I., Yegorova D.Y., Babiy S.O., Brown A.J., Yang T., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. *Liposomes loaded with a dirhenium compound and cisplatin: preparation, properties and improved in vivo*

- anticancer activity. J. Liposome Res., 2015, vol. 25, no 1, pp. 78-87. <https://doi.org/10.3109/08982104.2014.954127>.
7. Shtemenko N.I., Zabitskaya E.D., Berzenina O.V., Yegorova D.E., Shtemenko A.V. *Liposomal forms of rhenium cluster compounds: enhancement of biological activity*. Chem. Biodivers., 2008, vol. 5, no 8, pp. 1660-1667. <https://doi.org/10.1002/cbdv.200890153>.
 8. Clearfield A., Stynes J.A. *The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behavior*. J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, vol. 26, pp. 117-129. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80238-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80238-4).
 9. Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Z., Paramonova K.V., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. *Synthesis, X-ray structure, interactions with DNA, remarkable in vivo tumor growth suppression and nephroprotective activity of cis-tetrachloro-dipivalato dirhenium(III)*. J. Inorg. Biochem., 2013, vol. 129, pp. 127-134. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.001>.
 10. Shtemenko A.V., Kotelnikova A.S. *Obrazovanie biyadernich halogenkarboxilatnich soedineniy reniya s chetvernoy svyaziyu metal-metal* [Formation of binuclear halogen-carboxylate compounds of rhenium with a metal-metal quadruple bond]. Proc. USSR AS. Chem. Ser., 1980, no. 11, pp. 2630-2632. (in Russian)
 11. Slipkan A.V., Kitova D.E., Shtemenko A.V. *Nanochastki zirconiy gidrophosphatu, navantagheni trichlorotri-μ-carboxilatami direniyu(III)* [Zirconium phosphate nanoparticles loaded with trichlorotri-μ-carboxylates of rhenium(III)]. Vopr. Khimii i Khim. Tekhnologii, 2018, no 2, pp. 39-45. (in Ukrainian)
 12. Cotton F.A., Oldham C., Robinson W.R. *Some reactions of the octahlorodirhenate(III) ions. II. Preparations and properties of tetracarboxylate compounds*. Inorg. Chem., 1966, vol. 5, no 10, pp. 1798-1804.
 13. Brauer G. *Guide to inorganic synthesis*. Moscow, Mir, 1925, vol. 5, 1825 p. (in Russian)
 14. Slipkan A., Shtemenko N., Bray R., Obarska-Pempkowiak H., Shtemenko A.V. *Aggregation properties of some zirconium phosphate loaded with dirhenium(III) complexes*. Vopr. Khimii i Khim. Tekhnologii, 2018, no 6, pp. 72-76. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-72-76>.
 15. Slipkan A., Shtemenko N., Kytovaa D., Shtemenko A. *Encapsulation of Dirhenium(III) Carboxylates into Zirconium Phosphate*. Acta Chim. Slov., 2020, vol. 67, pp. 1-9. <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2019.5505>.
 16. Diaz A., Millie L., Perez J., David A., Mukherjee A., Baez A., Clearfield A., Colon J.L. *Direct intercalation of cisplatin into zirconium phosphate nanoplatelets for potential cancer nanotherapy*. Nanoscale, 2014, vol. 12, pp. 65-69. <http://dx.doi.org/10.1039/c3nr02206d>.

УДК 544.344.3:(546.56+546.81+546.85+546.23)

Т. А. Остап'юк¹, І. А. Івашенко^{2*}, І. Д. Олексюк², О. Ф. Змій²¹СП ТОВ «Модерн-Експо», гальванічна дільниця, вул. Рівненська, 4, 45603, с. Струмівка, Луцький р-н., Україна²Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, кафедра хімії та технологій, просп. Волі, 13, 43025, м. Луцьк, Україна

*e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

За результатами досліджень синтезованих зразків методом рентгенофазового аналізу побудований ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К. В системі встановлено існування нової тетравної сполуки складу $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$, що кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр. $I-43m$, $a = 1,06945(1)$ нм, структурний тип тетраедриту. За результатами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів синтезованих зразків побудовано чотири політермічних перерізи, одна діаграму стану системи $\text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$, що є триангулюючим перерізом досліджуваної квазіпотрійної системи. Встановлений характер утворення тетравної сполуки $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ за перитектичною реакцією $\text{Lp}_2 + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ при 750 К. Враховуючи отримані результати та літературні дані побудовано проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник. Поверхня ліквідусу складається з полів первинної кристалізації фаз: Cu_2Se , CdSe , Sb_2Se_3 , Cu_3SbSe_3 , $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ та CuSbSe_2 . Найбільшу площу займає поле первинної кристалізації бінарної сполуки CdSe . Встановлені, також, характер, температури та координати нон-і моноваріантних рівноваг.

Ключові слова: квазіпотрійна система, фазові рівноваги, ізотермічний переріз, проекція поверхні ліквідусу.

У літературі відсутні відомості стосовно дослідження квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Вихідні бінарні сполуки Cu_2Se , Sb_2Se_3 та CdSe мають конгруентний характер плавлення, при температурах 1421 К [1], 893 К [2] та 1512 К [3] відповідно, і можуть бути вихідними компонентами квазіпотрійної системи. Крім того, дані сполуки вже знаходять практичне використання: всі вони є напівпровідниковими матеріалами, що володіють фоточутливістю, а тому можуть використовуватися як напівпровідники, складові фотоелементів та фоторезисторів, лазерних матеріалів та ін. Дослідження даної системи є актуальним не тільки з теоретичної точки зору, але й з практичної.

Дану систему обмежують три квазіподвійні системи: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe}$ та $\text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ характеризується утворенням двох проміжних сполук – CuSbSe_2 з конгруентним характером плавлення при 765 К та Cu_3SbSe_3 із інконгруентним характером плавлення при 808 К [4,5]. На основі високотемпературної модифікації Cu_2Se та Sb_2Se_3 утворюються обмежені тверді розчини, які нижче температури 620 К є незначними. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe}$ відноситься до евтектичного типу з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані [6-8]. Евтектична точка відповідає складу 53 мол. % CdSe і температурі 1183 К. Система $\text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ евтектичного типу, координати евтектичної точки: 866 К і 15 мол. %

CdSe . Область розчинності на основі Sb_2Se_3 складає 6 мол. % іншого компоненту, на основі CdSe – 1,5 мол. %, сполук у даній системі не виявлено [9, 10].

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для встановлення взаємодій між компонентами у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ усі зразки виготовлялися з високочистих простих речовин ($\text{Se} - 99,999$ мас. %; $\text{Cd} - 99,999$ мас. %; $\text{Cu} - 99,99$ мас. %; $\text{Sb} - 99,99$ мас. %). Синтез здійснювався прямим однотемпературним методом, у кварцових вакуумованих ампулах. Максимальна температура синтезу – 1273 К. Гомогенізуючий відпал здійснювався при 620 К на протязі 500 годин. Від цієї температури зразки гартувалися у воду кімнатної температури.

Усі зразки досліджувалися диференціальним термічним аналізом та методом порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН 4-13 з використанням CuK_α випромінювання, діапазон сканування $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, крок сканування $0,05^\circ$, час експозиції – 2 с. Фазовий аналіз проводився з використанням пакетів програм DRWin та Powder Cell-2. Диференціальний термічний аналіз здійснювався на дериватографі Paulik-Paulik-Erdey з використанням Pt/Pt-Rh термопари.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Квазібінарна система $\text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$

На основі результатів РФА та ДТА 15 зразків побудовано діаграму стану системи $\text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$ (рис. 1.)

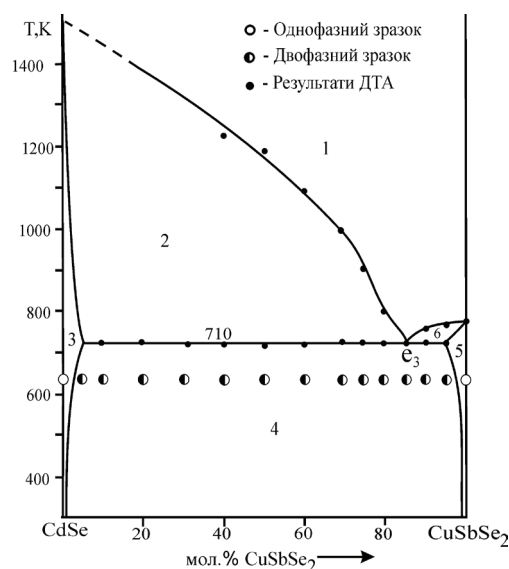


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$:
1 – L; 2 – L+α; 3 – α; 4 – α+β; 5 – β; 6 – L+β.

Fig. 1. Phase diagram of the $\text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$ system: 1 – L; 2 – L+α; 3 – α; 4 – α+β; 5 – β; 6 – L+β.

З рис.1. видно, що переріз $\text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$ є системою евтектичного типу з координатами евтектичної точки 15 мол. % CdSe , $T_e = 710 \text{ K}$. Розчинність на основі вихідних компонентів незначна і при 620 K, температурі відпалу, зменшується до мінімуму.

Політермічний переріз $\text{CdSe} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$

Переріз досліджувався на 14 зразках, синтезованих описаним вище методом. За результатами ДТА та РФА зразків побудовано політермічний переріз $\text{CdSe} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (рис. 2).

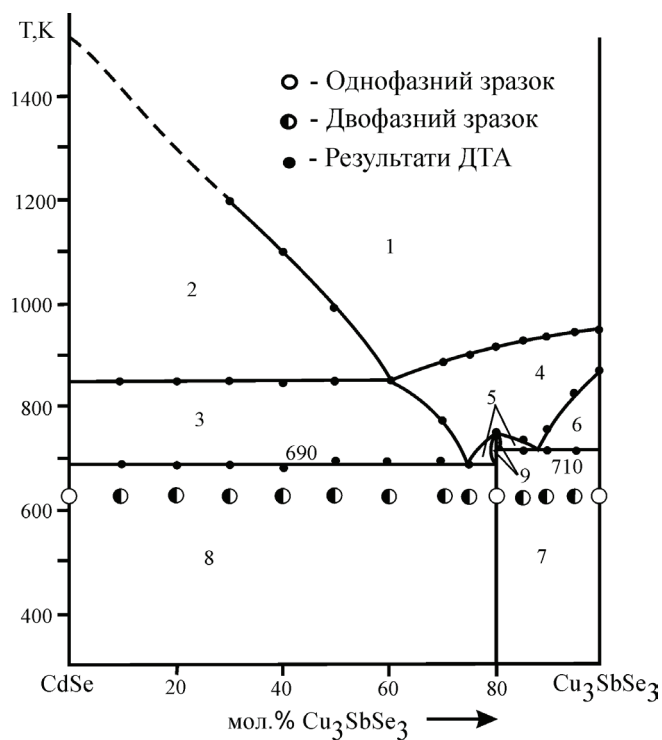


Рис. 2. Політермічний переріз $\text{CdSe} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$:
 1 – L; 2 – L+CdSe; 3 – L+CdSe+ Cu_2Se ; 4 – L+ Cu_2Se ; 5 – L+ $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$;
 6 – L+ $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$; 7 – $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$; 8 – CdSe+ $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$,
 9 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$

Fig. 2. Polythermal section $\text{CdSe} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$:
 1 – L; 2 – L+CdSe; 3 – L+CdSe+ Cu_2Se ; 4 – L+ Cu_2Se ; 5 – L+ $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$;
 6 – L+ $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$; 7 – $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$; 8 – CdSe+ $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$,
 9 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$

З рис. 2 видно, що на перерізі існує нова тетрарна сполука складу $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$, що утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ при 750 K

але поверхня її первинної кристалізації не перетинається перерізом. Слід зазначити, що в точці при 750 К процес $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ закінчується зникненням і рідини і кристалів Cu_2Se , тому нижче сплав при 620 К однофазний. Переріз не є квазібінарною системою, перетинає поля первинної кристалізації CdSe і Cu_2Se , які відповідають ліквідусу перерізу. Солідусом перерізу є горизонталь при 690 К, що відповідає процесу: $\text{L}_{\text{P1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CdSe} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ та горизонталь при 710 К: $\text{L}_{\text{P2}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$. В зразках даного перерізу обидва процеси завершуються зникненням і рідини і кристалів Cu_2Se , тому нижче цих температур і при 620 К сплави двофазні (поля 7 і 8).

Політермічний переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$

Переріз досліджувався на 12 зразках, що синтезувались описаним вище методом. За результатами диференційного термічного та рентгенофазового аналізів побудовано діаграму фазових рівноваг даного перерізу (рис. 3).

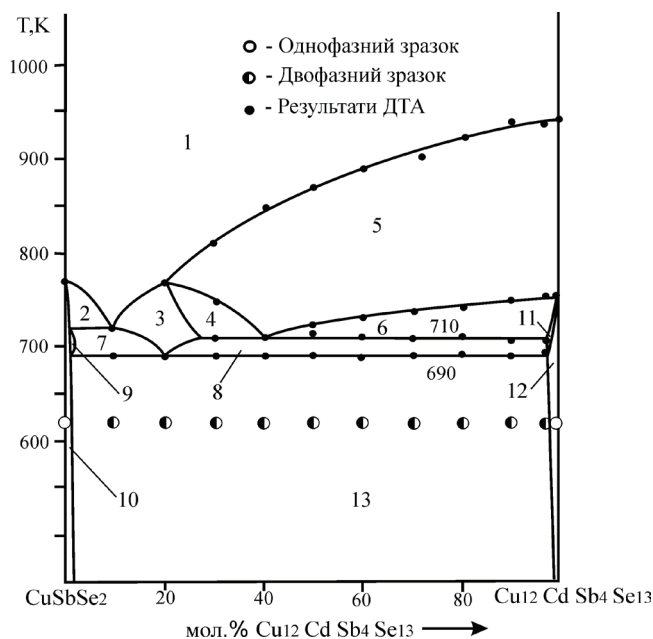


Рис. 3. Політермічний переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$:

1 – L; 2 – L+ CuSbSe_2 ; 3 – L+ Cu_3SbSe_3 ; 4 – L+ Cu_3SbSe_3 + Cu_2Se ; 5 – L+ Cu_2Se ; 6 – L+ Cu_2Se + $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 7 – L+ Cu_3SbSe_3 + CuSbSe_2 ; 8 – L+ Cu_3SbSe_3 + $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 9 – Cu_3SbSe_3 + CuSbSe_2 ; 10 – CuSbSe_2 ; 11 – L+ $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$

Fig. 3. Polythermal section $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$:

1 – L; 2 – L+ CuSbSe_2 ; 3 – L+ Cu_3SbSe_3 ; 4 – L+ Cu_3SbSe_3 + Cu_2Se ; 5 – L+ Cu_2Se ; 6 – L+ Cu_2Se + $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 7 – L+ Cu_3SbSe_3 + CuSbSe_2 ; 8 – L+ Cu_3SbSe_3 + $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 9 – Cu_3SbSe_3 + CuSbSe_2 ; 10 – CuSbSe_2 ; 11 – L+ $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$

Даний переріз також не є квазіподвійною системою, перетинає поля первинної кристалізації CuSbSe_2 , Cu_2Se , Cu_3SbSe_3 . Горизонталь при 710 К відповідає перетину перерізом перитектичного чотирикутника: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} - \text{P}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (рис. 3), де відбувається відповідний нонваріантний процес $L_{\text{P}_2} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, що завершується зникненням кристалів Cu_2Se (тому існує трифазне поле 8). Горизонталь при 690 К є солідусом системи і відповідає перетину перерізом перитектичного чотирикутника $\text{CuSbSe}_2 - \text{P}_3 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (рис.3), на якому проходить відповідний нонваріантний процес $L_{\text{P}_3} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CuSbSe}_2$. У зразках перерізу цей процес завершується і зникненням рідини та Cu_3SbSe_3 , тому зразки нижче 690 К двофазні $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CuSbSe}_2$ (поле 13).

Політермічний переріз $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{«Cu}_4\text{CdSb}_4\text{Se}_9\text{»}$ (20 мол. % CdSe -80 мол. % CuSbSe_2)

Для дослідження перерізу синтезовано 13 зразків описаним вище методом. (рис. 4).

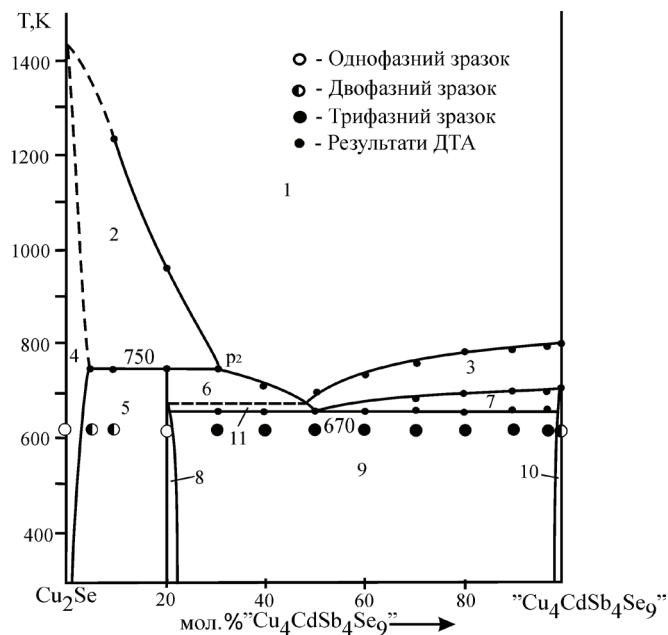


Рис. 4. Політермічний переріз $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{«Cu}_4\text{CdSb}_4\text{Se}_9\text{»}$:
 1 – L; 2 – L+ Cu_2Se ; 3 – L+ CdSe ; 4 – Cu_2Se ; 5 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 6 – L+ $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$;
 7 – L+ $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 8 – $\text{CdSe} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 9 – $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$;
 10 – $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 11 – L+ $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CdSe}$

Fig. 4. Polythermal section $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{«Cu}_4\text{CdSb}_4\text{Se}_9\text{»}$:
 1 – L; 2 – L+ Cu_2Se ; 3 – L+ CdSe ; 4 – Cu_2Se ; 5 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 6 – L+ $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$;
 7 – L+ $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 8 – $\text{CdSe} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 9 – $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$;
 10 – $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 11 – L+ $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CdSe}$

В інтервалі концентрацій 70-100 мол. % Cu_2Se переріз є квазібінарною системою, де знаходиться неваріантна точка p_2 , що лежить на горизонталі при 750 К, що відповідає неваріантному перитектичному процесу $L_{p2} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$, за яким утворюється тетрарна сполука $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$. Горизонталь при 670 К відповідає неваріантному перитектичному процесу $L_{E2} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CuSbSe}_2 + \text{CdSe}$, що проходить у досліджуваній квазіпотрійній системі.

Політермічний переріз « $\text{Cu}_9\text{CdSb}_9\text{Se}_{19}$ » – « $\text{CdSb}_{18}\text{Se}_{28}$ »

Переріз досліджувався на 13 зразках, синтезованих описаним вище методом. За результатами ДТА та РФА було побудовано політермічний переріз (рис. 5). Ліквідус системи складається з кривих первинної кристалізації CuSbSe_2 та Sb_2Se_3 . Горизонталь при 670 К – солідус системи і вона, також, є лінією перетину перерізом евтектичної площини, якій відповідає процес: $L \leftrightarrow \text{CuSbSe}_2 + \text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Поля 4,5,6 відповідають моноваріантним евтектичним процесам: $L \leftrightarrow \text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (поле 4), $L \leftrightarrow \text{CuSbSe}_2 + \text{CdSe}$ (поле 5), $L \leftrightarrow \text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (поле 6).

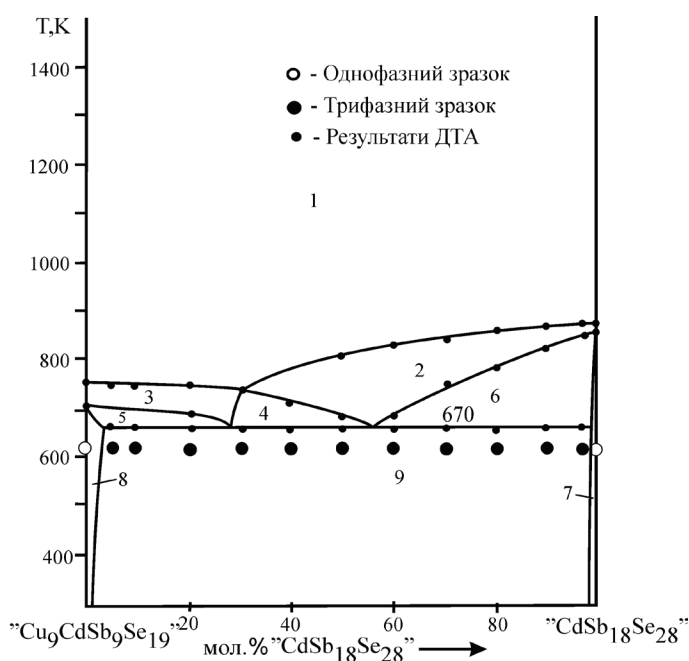


Рис. 5. Політермічний переріз « $\text{Cu}_9\text{CdSb}_9\text{Se}_{19}$ » – « $\text{CdSb}_{18}\text{Se}_{28}$ »:

1 – L; 2 – L + Sb_2Se_3 ; 3 – L + CuSbSe_2 ; 4 – L + $\text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 5 – L + $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 6 – L + $\text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 7 – $\text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 8 – $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 9 – $\text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$

Fig. 5. Polythermal section « $\text{Cu}_9\text{CdSb}_9\text{Se}_{19}$ » – « $\text{CdSb}_{18}\text{Se}_{28}$ »:

1 – L; 2 – L + Sb_2Se_3 ; 3 – L + CuSbSe_2 ; 4 – L + $\text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 5 – L + $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 6 – L + $\text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 7 – $\text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 8 – $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 9 – $\text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$

Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К

Результати досліджень синтезованих зразків методом РФА при 620 К, дають можливість побудувати ізотермічний переріз діаграми фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при цій температурі (рис. 6). Попередній аналіз термограм зразків показав, що при 620К всі зразки перебувають у твердому стані. Тому саме ця температура була вибрана для гомогенізуючого відпалу. В системі встановлено існування нової тетрарної сполуки складу $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$. Сполука кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр. $I-43m$, $a = 1,06945(1)$ нм, структурний тип тетраедриту $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Тверді розчини на основі бінарних та тернарних сполук при температурі дослідження є мінімальними.

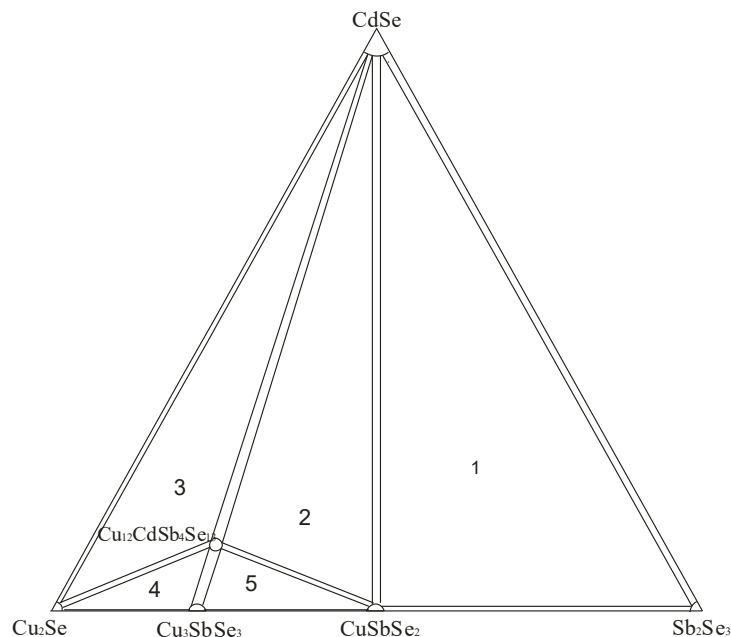


Рис. 6. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К

Fig. 6. Isothermal section of the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ system at 620 K

Як видно з рис. 6, при 620 К існує 5 подвійних рівноваг, які розділяють систему на 5 полів трифазних рівноваг: $\text{CuSbSe}_2 - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (поле 1); $\text{CuSbSe}_2 - \text{CdSe} - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ (поле 2); $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ (поле 3); $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ (поле 4); $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} - \text{CuSbSe}_2$ (поле 5).

Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

На основі досліджень чотирьох політермічних перерізів, однієї діаграми стану, окремих сплавів та літературних даних стосовно взаємодії компонентів у квазібінарних системах $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe}$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ та $\text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ нами побудовано проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ на кон-

центраційний трикутник (рис. 7). Як видно з рисунка, поверхня ліквідусу складається з шести полів первинної кристалізації фаз Cu_2Se , CdSe , Sb_2Se_3 , Cu_3SbSe_3 , $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ та CuSbSe_2 . Найбільшу площу займає поле первинної кристалізації бінарної сполуки CdSe , яка є чотириелектронною, алмазоподібною і треба думати, найбільш термодинамічно стійкою. Поля первинної кристалізації розділені моноваріантними лініями, що перетинаються в нонваріантних точках. В таблиці наведені нонваріантні процеси (рівняння реакції в рамках), що відбуваються у квазібінарних системах та у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

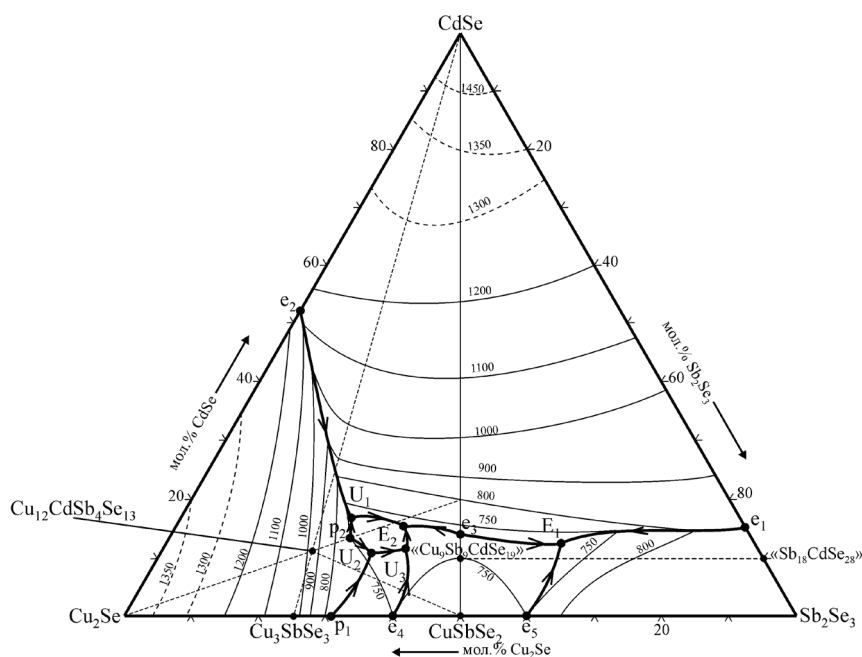


Рис. 7. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник

Fig. 7. The liquidus surface projection of the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ quasi-ternary system on the concentration triangle

Тонкими кривими лініями показані ізотерми кристалізації, тобто лінії, на яких кристалізація зразків починається при однаковій температурі. Прямі суцільні та пунктирні лінії – політермічні перерізи, які досліджувалися у даній системі. Переріз $\text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$ (зображений суцільною прямою лінією) – є триангулюючим. Він розділяє досліджувану систему на дві підсистеми: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$ та $\text{CuSbSe}_2 - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

Таблиця

Характер та температури перебігу моно- і нонваріантних процесів
квасіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

Table

Characters and temperatures of the mono- and nonvariant processes
in the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

Квасіподвійна система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CdSe}$	Квасіпотрійна система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$	Квасіподвійна система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$	Квасіподвійна система $\text{CdSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$
$e_2: 1183\text{ K}$ $\text{Le}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{Se} + \text{CdSe}$	$p_2: 750\text{ K}$ $\text{Lp}_2 + \text{Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ $U_1: 690\text{ K}$ $\text{Lu}_1 + \text{Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CdSe}$ $U_2: 710\text{ K}$ $\text{Lu}_2 + \text{Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ $e_3: 710\text{ K}$ $\text{Le}_3 \rightleftharpoons \text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$ $U_3: 690\text{ K}$ $\text{Lu}_3 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CuSbSe}_2$ $E_2: 670\text{ K}$ $\text{LE}_2 \rightleftharpoons \text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2 + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ $E_1: 675\text{ K}$ $\text{LE}_1 \rightleftharpoons \text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$	$p_1: 808\text{ K}$ $\text{Lp}_1 + \text{Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ $e_4: 750\text{ K}$ $\text{Le}_4 \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$ $e_5: 750\text{ K}$ $\text{Le}_5 \rightleftharpoons \text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$	$e_1: 866\text{ K}$ $\text{Le}_1 \rightleftharpoons \text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$

ВИСНОВКИ

За результатами досліджень зразків методом рентгенофазового аналізу побудований ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К. В системі встановлено існування нової тетравної сполуки складу $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$, яка кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр. $I-43m$, $a = 1,06945(1)$ нм, структурний тип тетраедриду. Встановлений характер утворення $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ за перитектичною реакцією $\text{Lp}_2 + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ при 750 К. За результатами диференційно-термічного аналізу синтезованих зразків побудовано проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Глазов В.М., Пашикин А.С., Федоров В.А. Фазовые равновесия в системе Cu–Se // Неорганические материалы. – 2000. – Т. 35, № 7. – С. 775-787.
2. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М.: Наука, 1975. – 220 с.
3. Один И.Н., Гринько В.В. Давление и состав пара над образцами системы $\text{CdSe} - \text{GeSe}_2$ // ЖНХ. – 1991. – Т. 36, № 7. – С. 1860-1864.
4. Головей М.И., Ткаченко В.И., Риган М.Ю., Стасюк И.П. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ в области соединения CuSbSe_2 // Известия АН СССР, Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 5. – С. 933-934.
5. Бабанлы Н.Б. Фазовые равновесия и термодинамические свойства систем Cu–Ge(Sb)–халькоген. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Баку, 1991. – 23 с.
6. Трищук Л.И., Олейник Г.С., Мизецкая И.Б. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_{2-x}\text{Se} - \text{CdSe}$ // Известия АН СССР, Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20, № 4. – С. 679-680.
7. Вишняков А.В., Куклева Т.В., Альтах О.Л., Зубровская В.И., Ковтуненко П.В. Растворимость халькогенидов кадмия в халькогенидах меди (I) в твердом состоянии // Журн. неорганической химии. – 1980. – Т. 25, № 5. – С. 1358-1361.
8. Вишняков А.В., Хариф Я.Л. Растворимость Cu_2Se в ZnSe и CdSe // Известия АН СССР, Неорганические материалы. – 1972. – Т. 8, № 2. – С. 217-219.
9. Олексюк І.Д. Бінарні і тернарні напівпровідникові фази в системах $\text{Me} - \text{B}^{\text{V}} - \text{C}^{\text{VI}}(\text{D}^{\text{VII}})$. – Луцьк: Вежа, 1995. – 348 с.
10. Томашик В.Н., Грицив В.И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}$. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1982. – 167 с.

Стаття надійшла до редакції 10.01.2020

Т. А. Остап'юк¹, І. А. Іващенко^{2*}, І. Д. Олексюк², О. Ф. Змії²

¹СП ТОО «Модэрн-Експо», гальванічний цех, ул. Ровенська, 4, 45603, с.

Струмівка, Луцький р-н., Україна

²Всхідноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, кафедра хімії і технології, пр. Воли, 13, 43025, г. Луцьк, Україна,

*e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

Исходя из результатов исследований синтезированных образцов методом рентгенофазового анализа построен изотермический разрез системы $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К. В системе зафиксировано существование нового тетрарного соединения $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$, которое кристаллизуется в кубической сингонии, пр. гр. $I-43m$, $a = 1,06945$ (1) нм, структурный тип тетраэдрита. Исходя из результатов дифференциально-термического и рентгенофазового анализов синтезированных образцов построено четыре политермических сечения, одна диаграмма состояния системы $\text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$, что является триангулирующим сечением исследуемой квазитройной системы. Установлен характер образования тетрарного соединения $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ по перитектической реакции $\text{Lp}_2 + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ при 750 К. Учитывая полученные результаты и литературные данные построено проекцию поверхности ликвидуса квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ на концентрационный треугольник. Поверхность ликвидуса состоит из полей первичной кристаллизации фаз: Cu_2Se , CdSe , Sb_2Se_3 , Cu_3SbSe_3 , $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ и CuSbSe_2 . Наибольшую площадь занимает поле первичной кристаллизации бинарного соединения CdSe . Установлены, также, характер, температуры и координаты нон- и моновариантных равновесий.

Ключевые слова: квазитройная система, фазовые равновесия, изотермический разрез, проекция поверхности ликвидуса.

Т. А. Ostapyuk¹, І. А. Ivashchenko^{2*}, І. D. Olekseyuk², О. F. Zmiy²

¹JE «Modern-Expo» Ltd., galvanic station, 4 Rivnenska St., 45603, Strumivka, Lutsk District, Ukraine

²Lesya Ukrainka Eastern European National University, Department of Chemistry and Technology, Voli Ave, 13, 43025, Lutsk, Ukraine,

*e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

PHASE EQUILIBRIUM IN THE $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ QUASITERNARY SYSTEM

Based on the results of studying the synthesized samples by X-ray phase analysis, the isothermal section of the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ system at 620 K has been constructed. There are five quasiternary systems, which divide the system on the five fields of the three-phase equilibrium: $\text{CuSbSe}_2 - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$; $\text{CuSbSe}_2 - \text{CdSe} - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} - \text{CuSbSe}_2$. In the system, the existence of a new quaternary compound $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$, which crystallizes in cubic syngony, Sp.Gr. $I-43m$, $a = 1.06945$ (1) nm, of tetrahedrite structural type. Based on the results of the differential thermal and X-ray phase analyzes of the synthesized samples, four polythermal sections have been constructed. One phase diagram of the $\text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$ system has been built, which is a triangulating section of the quasiternary system. It divides

the investigated system on two subsystems: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$ and $\text{CuSbSe}_2 - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. It has been found that the $\text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$ phase diagram is a system of eutectic type with coordinates of eutectic point 15 mol % CdSe , $T_e = 710$ K. The solubility based on the initial components is insignificant and at 620 K, the annealing temperature, is reduced to a minimum. The nature of the formation of the tetrahedral compound $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ from the peritectic reaction $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ at 750 K has been investigated. The liquidus surface projection of the quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ onto the concentration triangle has been built using the obtained results and literature data. The liquidus surface consists of the fields of primary crystallization of the phases: Cu_2Se , CdSe , Sb_2Se_3 , Cu_3SbSe_3 , $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ and CuSbSe_2 . The largest area is occupied by the primary crystallization field of the binary CdSe compound. The nature, temperatures, and coordinates of non- and monovariant equilibria have been also established.

Keywords: quasi-ternary systems, isothermal section, polythermal section, liquid surface projection, eutectic point.

REFERENCES

1. Glazov V.M., Pashinkin A.S., Fedorov V.A. *Fazovyie ravnovesiya v sisteme Cu-Se*. Neorganicheskie materialy, 2000, vol. 35, no 7, pp. 775-787 (in Russian).
2. Abrikosov N.H., Bankina V.F., Poreckaja L.V., Skudnova E.V., Chizhevskaja S.N. *Poluprovodnikovye halkogenidy i splavy na ih osnove*. Moscow, Nauka, 1975, 220 p. (in Russian).
3. Odin I.N., Grinko V.V. *Davlenie i sostav para nad obrazcami sistemy CdSe - GeSe₂*. Zhurnal Neorganicheskoy Himii, 1991, vol. 36, no 7, pp. 1860-1864 (in Russian).
4. Golovej M.I., Tkachenko V.I., Rigan M.Yu., Stasyuk I.P. *Diagramma sostoyaniya sistemy Cu₂Se-Sb₂Se₃ v oblasti soedineniya CuSbSe₂*. Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Neorganicheskie materialy, 1990, vol. 26, no 5, pp. 933-934 (in Russian).
5. Babanly N.B. *Fazovyie ravnovesiya i termodinamicheskie svoystva sistem Cu-Ge (Sb)-halkogen*. Avtoreferat dissertatsii na soiskanie uchenoy stepeni kandidata himicheskikh nauk. Baku, 1991, 23 p. (in Russian).
6. Trishhuk L.I., Olejnik G.S., Mizetzkaya I.B. *Diagramma sostoyaniya sistemy Cu₂Se - CdSe*. Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Neorganicheskije materialy, 1984, vol. 20, no 4, pp. 679-680 (in Russian).
7. Vishniakov A.V., Kukleva T.V., Altah O.L., Zubrovskaya V.I., Kovtunenkov P.V. *Rastvorimost halkogenidov kadmiya v halkogenidah medi (I) v tverdom sostoyanii*. Zhurnal Neorganicheskoy Himii, 1980, vol. 25, no 5, pp. 1358-1361 (in Russian).
8. Vishniakov A.V., Kharif Ya.L. *Rastvorimost Cu₂Se v ZnSe i CdSe*. Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Neorganicheskije materialy, 1972, vol. 8, no 2, pp. 217-219 (in Russian).
9. Olekseyuk I.D. *Binarni i ternarni napivprovidnykovi fazy v systemah Me - B^{IV} - C^{VI}(D^{III})*. Lutsk, Vezha, 1995, 348 p. (in Ukrainian).
10. Tomashik V.N., Gritsiv V.I. *Phase diagrams of the systems based on A^{II}B^{IV} semiconductor compounds*. Reference book. Kyiv, Naukova Dumka, 1982, 167 p. (in Russian).

УДК 547-32+661.744.14

І. І. Гайдаржи, Л. А. Мотняк, Б. В. Куншенко

Одеський національний політехнічний університет, кафедра органічних і фармацевтичних технологій, пр. Шевченка, 1, м. Одеса, 65044, Україна,
email: i.i.gaidarzhy@onu.ua

ВЗАЄМОДІЯ ЕСТЕРІВ 2,4- ТА 3,4-БІС(ТРИФТОРАЦЕТОКСИ)БЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ З ЧОТИРИФТОРИСТОЮ СІРКОЮ В РОЗЧИНІ БЕЗВОДНОГО ФТОРИСТОГО ВОДНЮ

Досліджені реакції естерів 2,4- та 3,4-біс(трифторацетокси)бензойних кислот з SF_4 в середовищі безводного HF. Показано, що з метилового естеру 3,4-біс(трифторацетокси)бензойної кислоти під дією SF_4 в середовищі HF з високим виходом утворюється метиловий естер 3,4-біс(пентафторетокси)бензойної кислоти. Однак при фторуванні метилового і етилового естерів 2,4-біс(трифторацетокси)бензойної кислоти SF_4 -HF і подальшій обробці водою з високим виходом утворюються відповідні естери 2-гідрокси-4-пентафторетоксибензойної кислоти, які при гідролізі водно-спиртовим розчином лугу кількісно перетворюються в 2-гідрокси-4-пентафторетоксибензойну кислоту, фторовмісний аналог саліцилової кислоти.

Ключові слова: пентафторетоксигрупа, чотирифториста сірка, фтористий водень, саліцилова кислота.

Раніше нами була розроблена методика одержання *m*- та *n*-пентафторетоксибензойних кислот шляхом взаємодії метилових естерів *m*- або *n*-трифторацетоксибензойної кислоти з чотирифтористою сіркою в безводному фтористому водні та подальшого гідролізу одержаних естерів. Нажаль, нам не вдалося одержати *o*-пентафторетоксибензойну кислоту у такий спосіб, оскільки під час фторування навіть у м'яких умовах відбувалося осмолення реакційної суміші [1].

Нами було показано, що етиловий естер *n*-пентафторетоксибензойної кислоти виявляє місцевоанестезуючу активність вищу за бензокаїн (етиловий естер *n*-амінобензойної кислоти) [2].

Цікаво було дослідити взаємодію метилових та етилових естерів 2,4- та 3,4-біс(трифторацетокси)бензойних кислот з чотирифтористою сіркою в розчині безводного фтористого водню.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Фізико-хімічні методи дослідження

Мас-спектри реєструвалися на пристрої MX-1321. Метод іонізації – електронний удар. Температура джерела іонів 220 °С. Енергія іонізації електронів 70 еВ.

Для аналізу методом ГРХ використовували хроматограф Chrom4. Сталева колонка (1000·3мм) з 5 % фазою SE-30 і (3000·3мм) з 15 % фазою ПЕГ-20000. Твердий носій Chromosorb WC AW-DMCS. Детектор – катарометр. Газ носій – гелій.

Дослідження методом хромато-мас-спектрометрії проводилися на PerkinElmer Clarus 560 D GC/MS. Хроматографічна колонка з нержавіючої сталі розміром

250·4,6 мм; рухома фаза: дифенілдиметилполісілоксан; швидкість елюювання 20 мл/хв; температура колонки 200 °С; час проведення аналізу 10 хв; детектування: мас-детектор (за загальним іонним струмом); спосіб іонізації: подвійний електроспрей при атмосферному тиску, в позитивному електричному полі; газ-носіє: гелій; температура газа-носія 220 °С.

Естерифікація 2,4- та 3,4-дигідроксибензойних кислот

В круглодонну колбу місткістю 250 мл завантажують 50 г (0,325 моль) відповідної дигідроксибензойної кислоти, 3,3 моль спирту та 13 мл концентрованої сірчаної кислоти. Реакційну суміш кип'яють 5 годин із зворотнім холодильником при постійному перемішуванні. Надлишок спирту і воду відганяють, суміш, що залишилася, розчиняють в метилтретбутиловому етері (МТБЕ), промивають послідовно: водою, 5 % розчином бікарбонату натрію до нейтральної реакції, знову водою. Органічний шар відокремлюють і сушать безводним сульфатом натрію. Розчин відфільтровують, відганяють МТБЕ. Продукт перекристалізують з води.

Метилловий естер 3,4-дигідроксибензойної кислоти (1): Вихід 43,87 г (80,4 %), Т.пл. = 135 – 137 °С (літ. 135 °С [3]). Мас-спектр (ЕУ) – m/z (І, %): 168 (43), 137 (100), 109 (27).

Метилловий естер 2,4-дигідроксибензойної кислоти (2): Вихід 30,91 г (59,7 %), Т.пл. = 116 – 117 °С (літ. 116 °С [4]). Мас-спектр (ЕУ) – m/z (І, %): 168 (55), 137 (100), 109 (30).

Етиловий естер 2,4-дигідроксибензойної кислоти (3): Вихід 26,71 г (45,2 %). Т.пл. = 68 – 70 °С (літ. 69–72 °С [5]). Мас-спектр (ЕУ) – m/z (І, %): 182 (61), 137 (100), 109 (43).

Естери біс(трифторацетокси)бензойних кислот

В автоклав з нержавіючої сталі місткістю 80 мл, обладнаний магнітною мішалкою, завантажують 0,1 моль відповідного естеру дигідроксибензойної кислоти та 63,0 г (42 мл, 0,30 моль) трифтороцтового ангідриду. Автоклав нагрівають при перемішуванні протягом 5 годин при температурі 150 °С. Надлишок трифтороцтового ангідриду і трифтороцтову кислоту відганяють, кубовий залишок переганяють у вакуумі.

Метилловий естер 3,4-біс(трифторацетокси)бензойної кислоти (4): Вихід 33,65 г (93,5 %), Т.кип. = 108 – 110 °С (2 мм). Хромато-мас-спектр – t_R =8,76 хв (100 %), m/z (І, %): 247 (12), 329 (100), 360 (50).

Метилловий естер 2,4-біс(трифторацетокси)бензойної кислоти (5): Вихід 30,53 г (84,8 %), Т.кип. = 113 – 115 °С (3 мм). Мас-спектр (ЕУ) – m/z (І, %): 247 (14), 329 (100), 360 (12).

Етиловий естер 2,4-біс(трифторацетокси)бензойної кислоти (6): Вихід 30,21 г (80,8 %), Т.кип. = 115 – 117 °С (3 мм). Мас-спектр (ЕУ) – m/z (І, %): 232 (100), 329 (45), 374 (8).

Взаємодія естерів біс(трифторацетокси)бензойних кислот (4-6) з чотирифтористою сіркою в розчині безводного фтористого водню

В автоклав з нержавіючої сталі місткістю 70 мл, обладнаний магнітною мішалкою, завантажують 0,042 моль вихідного естеру та 0,75 моль (15 мл) безводного HF . Автоклав закривають, охолоджують рідким азотом, вакуумують, завантажують 0,3 моль SF_4 і витримують при температурі 35 °С, інтенсивно перемішуючи

протягом 7 годин. Автоклав охолоджують до кімнатної температури, газоподібні продукти реакції випускають через водний розчин NaOH (30 %), вміст автоклава виливають на лід. Реакційну суміш екстрагують МТБЕ (3x20 мл), органічний шар відділяють та піддають подальшій обробці.

Метиловий естер 3,4-біс(пентафторетокси)бензойної кислоти (7): Етерний розчин продуктів фторування промивають водою (50 мл), розчином гідрокарбонату натрію (5 %) до слабколужної реакції та знову водою (50 мл), сушать безводним сульфатом натрію. МТБЕ відганяють, реакційну масу переганяють у вакуумі. Вихід 12,34 г (73,3 %), Т.кип. = 74 – 76 °С (2 мм). Хромато-мас-спектр – t_R = 6,44 хв (100 %), m/z (I, %): 79 (100), 113 (77), 373 (78), 404 (18).

Гідроліз метилового естеру 3,4-біс(пентафторетокси)бензойної кислоти (7) водно-спиртовим розчином лугу

У круглодонну колбу, обладнану мішалкою та зворотнім холодильником, завантажують 0,030 моль вихідного естеру (7), 10 мл етилового спирту та 20 мл водного розчину гідроксиду натрію (20 % мас). Реакційну суміш кип'ятять протягом 1 години при постійному перемішуванні, охолоджують до кімнатної температури, додають концентровану соляну кислоту до сильнокислої реакції. Осад, що випав, відфільтровують, сушать при температурі 60–70 °С та перекристалізують з гексану.

3,4-Біс(пентафторетокси)бензойна кислота (8): Вихід 11,25 г (97,5 %), Т.пл. = 109 – 111 °С. Мас-спектр (ЕУ) – m/z (I, %): 154 (100), 373 (93), 390 (10).

Гідроліз естерів (9) та (10) водою

Розчин продуктів фторування в МТБЕ при кімнатній температурі промивають чотирма порціями води по 50 мл, ретельно збовтуючи кожен порцію у ділительній лійці. Промивні води зливають, органічний шар промивають розчином гідрокарбонату натрію (5 %) до слабколужної реакції (може виділятися значна кількість двоокису вуглецю), та знову водою (50 мл), сушать безводним сульфатом натрію. МТБЕ відганяють, реакційну масу переганяють у вакуумі, одержуючи відповідний естер 2-гідрокси-4-пентафторетоксибензойної кислоти.

Метиловий естер 2-гідрокси-4-пентафторетоксибензойної кислоти (11): Вихід 9,75 г (81,8 %), Т.кип. = 75 – 77 °С (4 мм). Хромато-мас-спектр – t_R = 7,41 хв (100 %), m/z (I, %): 107 (55), 254 (73), 286 (25).

Етиловий естер 2-гідрокси-4-пентафторетоксибензойної кислоти (12): Вихід 8,37 г (66,9 %), Т.кип. = 113 – 115 °С (4 мм). Хромато-мас-спектр – t_R = 7,78 хв (100 %), m/z (I, %): 226 (24), 254 (100), 300 (28).

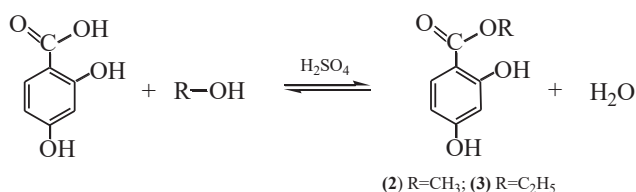
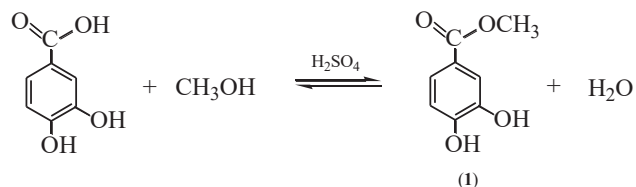
Гідроліз естерів (11) та (12) водно-спиртовим розчином лугу

Здійснюють аналогічно гідролізу естеру (7), але після сушки осад перекристалізують з 30 % етанолу.

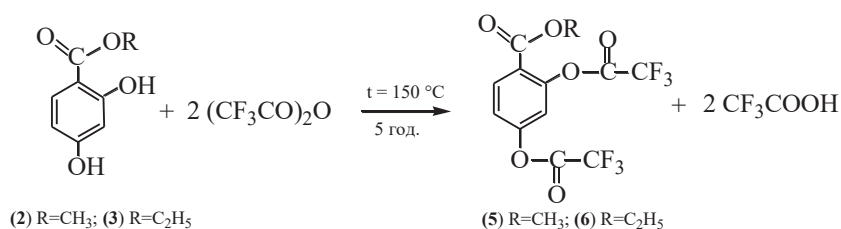
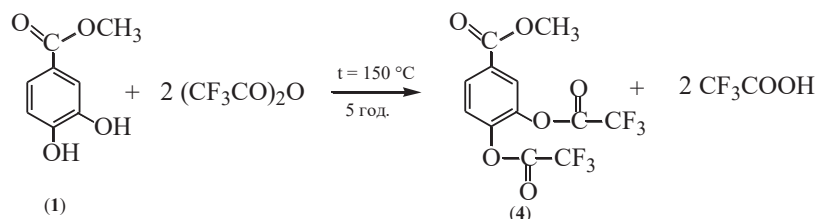
2-Гідрокси-4-пентафторетоксибензойна кислота (13): Вихід 7,18 г (88,0 %), Т.пл. = 125 – 128 °С. Мас-спектр (ЕУ) – m/z (I, %): 227 (60), 255 (100), 272 (48).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

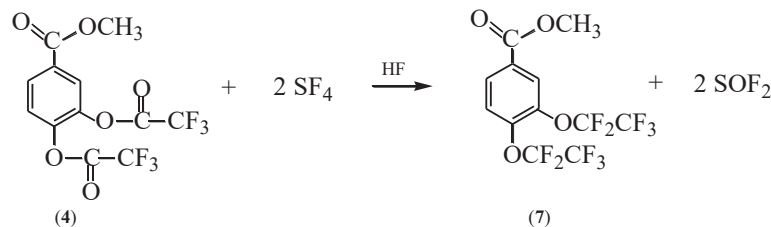
Естери 2,4- і 3,4-дигідроксибензойних кислот отримані нами з хорошими виходами з відповідних кислот по реакції естерифікації в присутності H_2SO_4 , згідно з відомою методикою [4].

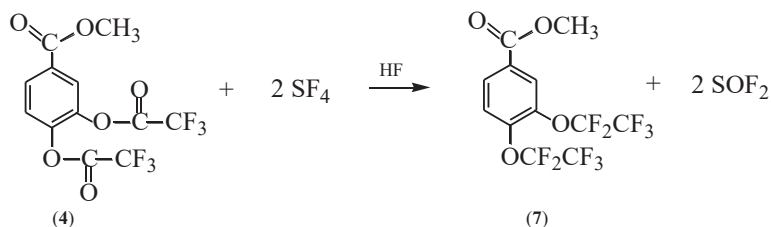


Метилловий естер 3,4-дигідроксибензойної кислоти (1) а також метиловий та етиловий естери 2,4-дигідроксибензойної кислоти (2, 3) при взаємодії з трифтороцтовим ангідридом при температурі 150 °С протягом 5 годин перетворюються на відповідні естери 3,4-біс(трифторацетокси)бензойної кислоти (4) та 2,4-біс(трифторацетокси)бензойної кислоти (5, 6) з кількісними виходами.

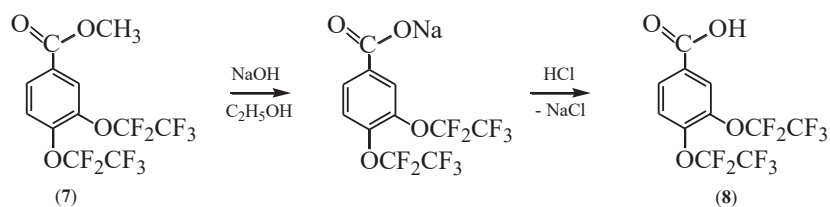


Перетворення трифторацетоксигруп на пентафторетоксигрупи здійснювали під дією чотирифтористої сірки в середовищі фтористого водню.





3,4-Біс(пентафторетокси)бензойну кислоту (**8**) отримали гідролізом метилового естеру 3,4-біс(пентафторетокси)бензойної кислоти (**7**) спиртовим лугом та подальшим підкисленням реакційної суміші:



Утворення кислоти (**8**) підтверджено даними мас-спектрометрії (рис. 1).

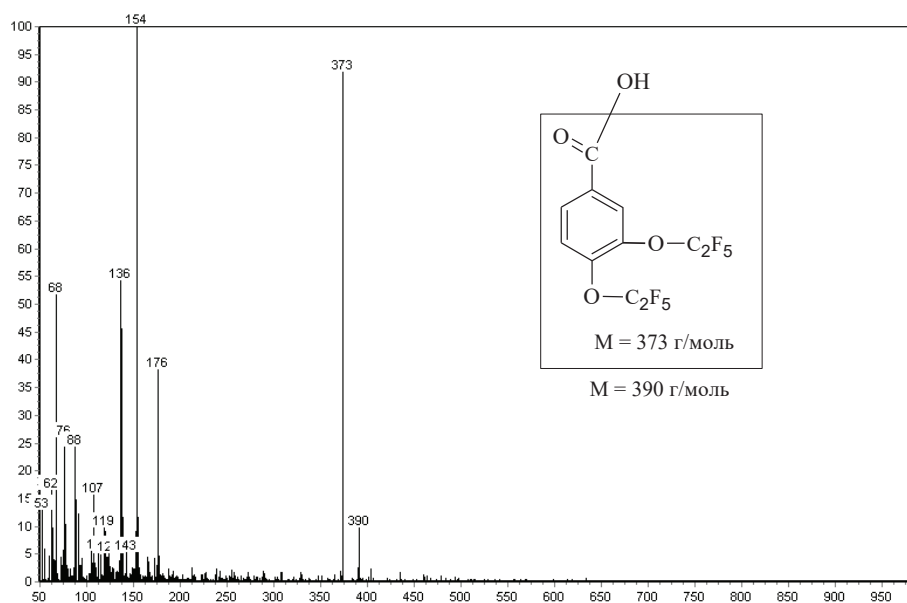
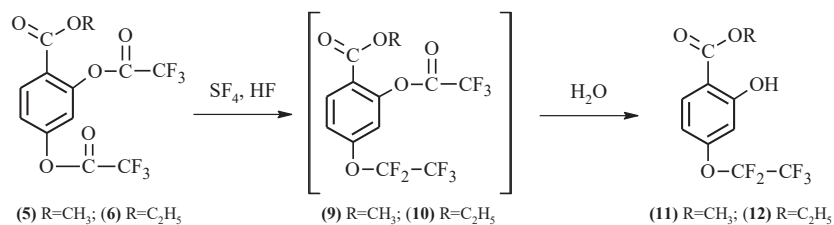
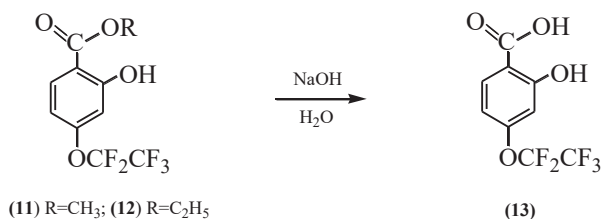


Рис. 1. Мас-спектр 3,4-біс(пентафторетокси)бензойної кислоти (**8**)

Fig. 1. Mass spectrum 3,4-bis(pentafluoroethoxy)benzoic acid (**8**)



Несподівано виявилось, що на відміну від метилового естеру 3,4-біс(трифторацетокси)бензойної кислоти, в естерах 2,4-біс(трифторацетокси)бензойної кислоти під дією SF_4 в розчині безводного HF в м'яких умовах відбувається фторування лише однієї трифторацетоксигрупи в положенні 4 бензольного ядра. Очевидно, внаслідок просторових перешкод, створених естерною групою, в сполуках (5) та (6) трифторацетоксигрупа в положенні 2 не перетворюється на пентафторетоксигрупу. Замість цього з естерів 2,4-біс(трифторацетокси)бензойної кислоти (5, 6) утворюються естери 4-пентафторетокси-2-трифторацетоксибензойної кислоти (9, 10) з високими виходами. Після обробки їх водою з виходом 95-97 % утворюються відповідно метиловий (11) та етиловий (12) естери 2-гідрокси-4-пентафторетоксибензойної кислоти, що підтверджено даними хромато-мас-спектрометрії.



Подальший лужний гідроліз естерів (11, 12) дає з високим виходом 2-гідрокси-4-пентафторетоксибензойну кислоту (13):

ВИСНОВКИ

Вперше розроблено метод синтезу бензойної кислоти, яка містить дві групи $-OC_2F_5$, з метилового естеру 3,4-біс(трифторацетокси)бензойної кислоти. Показано, що при взаємодії естерів 2,4-біс(трифторацетокси)бензойної кислоти з $SF_4 - HF$ і подальшому гідролізі з високим виходом утворюється 2-гідрокси-4-пентафторетоксибензойна кислота, фторовмісний аналог саліцилової кислоти.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гайдаржи І.І., Мотняк Л.А., Куниченко Б.В. Синтез пентафторетоксибензойних кислот. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2019. – Т. 24, № 1. – С. 53-60. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158419](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158419)
2. Гайдаржи І.І., Мотняк Л.А., Куниченко Б.В. Синтез фторовмісних аналогів анестезину та новокаїну // Вісник ОНУ. Хімія. – 2019. – Т. 24, № 2. – С. 60-70. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.2\(70\).169230](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.2(70).169230)
3. Bernini R., Barontini M., Mosesso P., Pepe G., Willför S.M., Sjöholm R.E., Eklund P.C., Saladino R. A selective de-O-methylation of guaiacyl lignans to corresponding catecholderivatives by 2-iodoxybenzoic acid (IBX). The

- role of the catechol moiety on the toxicity of lignans // *Org. Biomol. Chem.* – 2009. – Vol. 7, N 11. – P. 2367-2377. <https://doi.org/10.1039/B822661J>
4. Novikova N.S., Kilimenchuk E.D., Kondrat'eva R.V., Teslyuk O.I., Zheltvai I.I. Synthesis of Mesomorphic Derivatives of Methyl 2,4-Dihydroxybenzoate and Spectral and Luminescence Properties of Their Lanthanide Complexes // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2018. – Vol. 88, N 12 – P. 2564–2571. <https://doi.org/10.1134/S1070428014120252>
5. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/541052?lang=en®ion=UA>

Стаття надійшла до редакції 28.03.2020

И. И. Гайдаржи, Л. А. Мотняк, Б. В. Куншенко

Кафедра органических и фармацевтических технологий Одесского национального политехнического университета, пр. Шевченко, 1, Одесса, Украина, 65044; e-mail: i.i.gaidarzhy@opu.ua

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭФИРОВ 2,4- И 3,4-БИС(ТРИФТОРАЦЕТОКСИ) БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ С ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОЙ СЕРОЙ В РАСТВОРЕ БЕЗВОДНОГО ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА

Исследованы реакции эфиров 2,4- и 3,4-бис(трифторацетокси)бензойных кислот с SF_4 в растворе безводного HF. Показано, что из метилового эфира 3,4-бис(трифторацетокси)бензойной кислоты под действием SF_4 в среде HF с высоким выходом образуется метиловый эфир 3,4-бис(пентафторэтоксигруппы)бензойной кислоты. Однако, при фторировании метилового и этилового эфиров 2,4-бис(трифторацетокси)бензойной кислоты SF_4 -HF с последующей обработкой водой с высоким выходом образуются соответствующие эфиры 2-гидрокси-4-пентафторэтоксигруппыбензойной кислоты, которые при гидролизе водно-спиртовым раствором щелочи количественно превращаются в 2-гидрокси-4-пентафторэтоксигруппыбензойную кислоту, фторсодержащий аналог салициловой кислоты.

Ключевые слова: пентафторэтоксигруппа, четырехфтористая сера, фтористый водород, салициловая кислота.

I. I. Gaidarzhy, L. A. Motnyak, B. V. Kunshenko

Odessa National Polytechnic University, Department of Organic and Pharmaceutical Technologies, Shevchenko av., 1, Odessa, 65044, Ukraine, email: i.i.gaidarzhy@opu.ua

INTERACTION OF 2,4- AND 3,4-BIS(TRIFLUOROACETOXY) BENZOATES WITH SULFUR TETRAFLUORIDE IN ANHYDROUS HYDROGEN FLUORIDE SOLUTION

Interaction of methyl 3,4-bis(trifluoroacetoxy)benzoate, methyl and ethyl 2,4-bis(trifluoroacetoxy)benzoates with sulfur tetrafluoride in anhydrous hydrogen fluoride solution has been investigated. On the first stage methyl 3,4-dihydroxybenzoate, methyl 2,4-dihydroxybenzoate and ethyl 2,4-dihydroxybenzoate were obtained by esterification of appropriate acids with respective alcohols using concentrated sulfuric acid as a catalyst. On the second stage obtained dihydroxybenzoates were treated with excess of trifluoroacetic anhydride in autoclave at 150 °C for 5 hours. Then, obtained 2,4- and 3,4-bis(trifluoroacetoxy)benzoates were treated with sulfur tetrafluoride in anhydrous hydrogen fluoride solution at 35 °C for 7

hours under continuous stirring. In such conditions methyl 3,4-bis(trifluoroacetoxy)benzoate transforms into methyl 3,4-bis(pentafluoroethoxy)benzoate with high yield. Unexpectedly, methyl and ethyl 2,4-bis(trifluoroacetoxy)benzoate didn't undergo similar transformations when treated the same way. Instead of respective bis(pentafluoroethoxy)benzoates, methyl and ethyl 2-hydroxy-4-pentafluoroethoxybenzoates were isolated from the reaction mixture. Obviously, fluorination of trifluoroacetoxy group in the 2 position of benzene ring didn't take place because of the steric hindrance made by ester group, so 4-pentafluoroethoxy-2-trifluoroacetoxy benzoates were formed. The last compounds were turned to 2-hydroxy-4-pentafluoroethoxybenzoates after quenching the reaction mixture with water.

Hydrolysis of obtained methyl 3,4-bis(pentafluoroethoxy)benzoate and methyl and ethyl 2-hydroxy-4-pentafluoroethoxybenzoates with water-alcohol alkaline solution and further acidification of reaction mixture with concentrated hydrochloric acid led to the formation of firstly prepared 3,4-bis(pentafluoroethoxy)benzoic and 2-hydroxy-4-pentafluoroethoxybenzoic acids, respectively. The last one is new fluorine-containing analogue of salicylic acid. The molecular mass of the compounds subject to this study was confirmed by EI-MS and GC/MS analysis.

Key words: pentafluoroethoxy group, sulfur tetrafluoride, hydrogen fluoride, salicylic acid.

REFERENCES

1. Gaidarzhly I.I., Motnyak L.A., Kunshenko B.V. *Synthesis of pentafluoroethoxybenzoic acids*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2019, vol. 24, no 1, pp. 53–60. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158419](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158419) (in Ukrainian)
2. Gaidarzhly I.I., Motnyak L.A., Kunshenko B.V. *Synthesis of fluorine-containing analogs of anesthetics and novokaine*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2019, vol. 24, no 2, pp. 60–70. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.2\(70\).169230](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.2(70).169230). (in Ukrainian).
3. Bernini R., Barontini M., Mosesso P., Pepe G., Willför S.M., Sjöholm R.E., Eklund P.C., Saladino R. *A selective de-O-methylation of guaiacyl lignans to corresponding catechol derivatives by 2-iodoxybenzoic acid (IBX). The role of the catechol moiety on the toxicity of lignans*. Org. Biomol. Chem., 2009. vol. 7, no 11, pp. 2367–2377. <https://doi.org/10.1039/B822661J>
4. Novikova N.S., Kilimenchuk E.D., Kondrat'eva R.V., Teslyuk O.I., Zheltvai I.I. *Synthesis of Mesomorphic Derivatives of Methyl 2,4-Dihydroxybenzoate and Spectral and Luminescence Properties of Their Lanthanide Complexes*. Russ. J. Gen. Chem., 2018, vol. 88, no 12, pp. 2564–2571. <https://doi.org/10.1134/S1070428014120252>
5. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/541052?lang=en®ion=UA>

УДК 547.567.5

С. О. Коновалова, А. П. АвдєєнкоДонбаська державна машинобудівна академія, кафедра хімії і ОП
вул. Академічна, 72, Краматорськ-13, 84313, Україна, e-mail: chimist@dgma.donetsk.ua**ВЗАЄМОДІЯ *O*-АРИЛ(МЕТИЛ)СУЛЬФОНАТІВ
1,4-ХІНОНМОНООКСИМІВ З ГІДРАЗИНАМИ**

При взаємодії *O*-сульфонатів 1,4-хінонмонооксимів із фенілгідрaziном відбувається розрив зв'язку N–O вихідних сполук з відновленням хіноїдного ядра і утворенням відповідних солей 4-амінофенолів з сульфокислотами. В реакції *O*-сульфонатів 1,4-хінонмонооксимів з ароїлгідразинами утворення відповідних ароїлгідразонів 1,4-бензохінону відбувається тільки при наявності алкільних замісників в обох *орто*-положеннях до карбонільної групи хіноїдного ядра.

Ключові слова: фенілгідразин, ароїлгідразин, ароїлгідразони 1,4-бензохіноніміну, *O*-арил(метил)сульфонати 1,4-хінонмонооксимів.

Взаємодія заміщених гідразинів із альдегідами і кетонами вже тривалий час привертає до себе увагу вчених [1–4]. Це пояснюється тим, що в результаті цієї реакції легко утворюються гідразони, які досить широко використовуються у медичній і фармацевтичній галузях. Ароїлгідразони містять активну фармакофорну групу $>C=N-NH-CO-$, і представники даного класу сполук проявляють антимікробну [2], антибактеріальну [4] активності, а деякі – навіть протиракову активність [1]. Крім того, ароїлгідразони є синтонами для синтезу на їх основі різноманітних гетероциклічних сполук, зокрема, похідних піразолу [3].

Ароїлгідразони бензохінону також являються біологічно активними сполуками [5], проявляють протиракову активність [6, 7] і можуть бути синтезовані в результаті реакції ароїлгідразинів із хіноїдними системами, зокрема із 1,4-бензохінонами [7] і *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінами [8]. Для синтезу гідразонів бензохінону також можуть бути використані *O*-заміщені естери монооксимів, реакції яких із заміщеними гідразинами вивчені недостатньо. В роботах [9, 10] досліджено взаємодію *O*-тозилата монооксиму 9,10-фенантренхінона з арил(бензоїл)гідразинами в ацетонітрилі і етановій кислоті, в результаті чого у всіх випадках отримано не тільки відповідні бензоїл-, але і арилгідразони 9,10-фенантренхінону. Слід зазначити, що у реакції *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів із арилгідразинами не вдалося отримати відповідні арилгідразони бензохінону [8].

Метою даної роботи є встановлення особливостей реакції арил(бензоїл)гідразинів із *O*-сульфонатами 1,4-хінонмонооксимів і синтез гідразонів бензохінону на їх основі. З метою виявлення впливу замісника біля атома Сульфуру сульфонатів 1,4-хінонмонооксимів на хід реакції досліджено як *O*-тозилати, так і *O*-метилсульфонати 1,4-хінонмонооксимів.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

¹³C спектри синтезованих сполук записували на спектрометрі Vertex-70 в таблетках KBr для сполук **3a–h** і в розчині CHCl₃ – для сполук **1e,j,l**. Спектри ¹H ЯМР було записано на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 300 МГц відносно TMS в DMSO-d₆ для сполук **3a–h**, **4** і в CDCl₃ – для сполук **1e,j,l**. Аналіз чистоти вихідних *O*-арил(метил)сульфонатів 1,4-хінонмонооксимів **1a–m** і продуктів їх реакцій проводили методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254. В якості розчинників використовували ацетон, в якості елюенту – систему розчинників спирт-хлороформ, 1:10. Прояв УФ-світлом.

Сполуки **1a–m** отримані за методикою, описаною в роботі [11]. Характеристики сполук **1a–d**, **f**, **g** відповідають літературним даним [12], **1h**, **i**, **k**, **m** – даним роботи [13].

Загальна методика синтезу *O*-метилсульфонатів 1,4-хінонмонооксимів **1e, j, l.** До розчину 5 ммоль відповідного *n*-нітрозоенолу в 20 мл абсолютного діетилового етеру додавали 0,57 г (1 ммоль) метилсульфохлориду, охолоджували до –10 °С і потім по краплях додавали 0,51 г (1 ммоль) триетиламіну. Осад відфільтровували, промивали великою кількістю води і перекристалізовували з льодяної етанової кислоти.

Загальна методика реакції *O*-арил(метил)сульфонатів 1,4-хінонмонооксимів **1a–m з фенілгідрaziном **2**.** а) До розчину 2 ммоль *O*-естера хінонмонооксиму **1a–m** в 20 мл ацетонітрилу за кімнатної температури або при кип'ятінні додавали по краплях 0,43 г (4 ммоль) фенілгідрaziну **2**. Протягом 1–30 хвилин випадав безбарвний осад. Осад відфільтровували, перекристалізовували з ацетонітрилу або гексану.

б) До розчину 2 ммоль *O*-естера хінонмонооксиму **1a–m** в 20 мл ацетонітрилу за кімнатної температури або при кип'ятінні додавали по краплях 0,43 г (4 ммоль) фенілгідрaziну **2**. Протягом 1–30 хвилин випадав безбарвний осад. Додавали 50 мл води і підкисляли розведеною хлоридною кислотою, 1:1, до рН 6–6,5. Через кілька діб випадав червоно-помаранчевий осад, який перекристалізовували із суміші бензолу і гексану, 1:1. В результаті було виділено суміші відповідних сульфокислот і амінофенолів, що було доведено даними спектрів ¹H ЯМР.

Загальна методика реакції *O*-арил(метил)сульфонатів 1,4-хінонмонооксимів **1a–m з ароїлгідрaziнами **4a–c**.** Суміш 2 ммоль сполук **1a–m** та 6 ммоль ароїлгідрaziнів **4a–c** в 20 мл абсолютного етанолу кип'ятили 6–12 годин. При охолодженні або упарюванні розчину випадав жовтий осад сполук **5a–e**. Осад відфільтровували і перекристалізовували з етанолу. Характеристики отриманих сполук **5a–e** відповідають літературним даним [8].

Характеристики сполук **1e, j, l**, **3a–h** наведені в таблиці 1, дані спектрів ¹H ЯМР – в таблиці 2.

Таблиця 1
Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу сполук 1 е, j, l 3a–h
Table 1

Yields, melting points, and elemental analysis data of compounds 1 e, j, l 3a – h

Номер сполуки	Вихід, %	T _{пл} , °C	Знайдено, % N	Брутто-формула	Розраховано, % N
1e	85	117–119	6,05; 6,10	C ₉ H ₁₁ NO ₄ S	6,11
1j	86	103–104	6,01; 6,09	C ₉ H ₁₁ NO ₄ S	6,11
1l	80	92–93	4,85; 4,89	C ₁₃ H ₁₉ NO ₄ S	4,91
3a	45	240–241	4,86; 4,95	C ₁₃ H ₁₅ NO ₄ S	4,98
3b	53	204–206	4,65; 4,71	C ₁₄ H ₁₇ NO ₄ S	4,74
3c	55	196–197	4,62; 4,75	C ₁₄ H ₁₇ NO ₄ S	4,74
3d	68	205–207	4,20; 4,28	C ₁₅ H ₁₉ NO ₅ S	4,30
3e	48	262–264	5,95; 6,08	C ₉ H ₁₅ NO ₄ S	6,00
3f	70	275–276	4,52; 4,61	C ₁₅ H ₁₉ NO ₄ S	4,53
3g	40	249–251	4,05; 4,15	C ₁₇ H ₂₃ NO ₄ S	4,15
3h	35	229–232	4,51; 4,62	C ₁₅ H ₁₉ NO ₄ S	4,53

Таблиця 2
Спектри ¹H ЯМР сполук 1 е, j, l 3a–h
Table 2

¹H NMR spectra of the compounds 1 e, j, l 3a–h

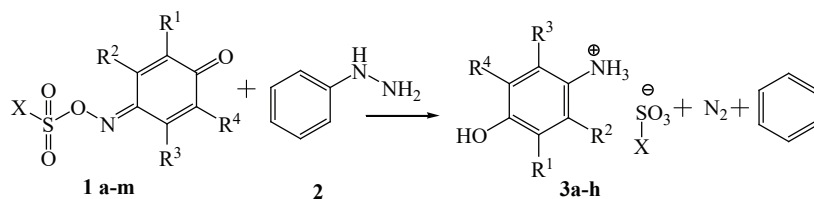
Номер сполуки	Хімічні зсуви, δ, м.ч. та КССВ, J, Гц		
	протонів алкільних груп хіноїдного або ароматичного ядра	протонів хіноїдного або ароматичного ядра	протонів груп XSO ₂ , XSO ₃ , NH ₃ ⁺ , OH, NH
1	2	3	4
1e	2.05 с (3H, Me ²), 2.24 с (3H, Me ³)	6.54 д (1H, H ⁶ , J _{6,5} 9.9 Гц), 7.61 д (1H, H ⁵)	3.28 с (3H, MeSO ₂)
1j	2.05 с (3H, Me ²), 2.08 с (3H, Me ⁶)	6.98 с (1H, H ³), 7.43 д (1H, H ⁵)	3.24 с (3H, MeSO ₂)
1l	1.12 д (6H, <i>i</i> -Pr ² , J 6.9 Гц), 1.13 д (6H, <i>i</i> -Pr ⁶ , J 6.0 Гц), 3.01–3.13 м (2H, <i>i</i> -Pr ^{2,6})	6.91 с (1H, H ³), 7.31 д (1H, H ⁵)	3.26 с (3H, MeSO ₂)
3a		6.84 д (2H, H ^{2,6} , J 8.7 Гц), 7.16 д (2H, H ^{3,5})	2.92 с (3H, Me), 7.13–7.49 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , J 8.1 Гц), 9.71 роз.с (3H, NH ₃ ⁺), 9.84 роз.с (1H, OH)

Продовження таблиці 2

1	2	3	4
3b	2.15 с (3H, Me ²)	6.88 д (1H, H ⁶ , $J_{6,5}$ 8.4 Гц), 6.99–7.04 д.д (1H, H ⁵ , $J_{5,3}$ 2.1 Гц), 7.32 роз.с (1H, H ³)	2.31 с (3H, Me), 7.14–7.50 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , J 7.5 Гц), 9.66 роз.с (3H, NH ₃ ⁺), 9.74 роз.с (1H, OH)
3c	2.23 с (3H, Me ³)	6.66–6.69 д.д (1H, H ⁶ , $J_{6,5}$ 9 Гц, $J_{6,2}$ 2.1 Гц), 6.72 д (1H, H ²), 7.17 д (1H, H ⁵)	2.30 с (3H, Me), 7.13–7.50 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , J 8.1 Гц), 9.61 роз.с (3H, NH ₃ ⁺), 9.71 роз.с (1H, OH)
3d	2.09 с (3H, Me ²), 2.23 с (3H, Me ³)	6.73 д (1H, H ⁶ , $J_{6,5}$ 9 Гц), 7.03 д (1H, H ⁵)	2.30 с (3H, Me), 7.13–7.50 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , J 8.1 Гц), 9.60 роз.с (3H, NH ₃ ⁺), 9.68 роз.с (1H, OH)
3e	2.09 с (3H, Me ²), 2.15 с (3H, Me ³)	6.72 д (1H, H ⁶ , $J_{6,5}$ 8.7 Гц), 7.03 д (1H, H ⁵)	2.35 с (3H, Me), 9.56 роз.с (3H, NH ₃ ⁺), 9.60 роз.с (1H, OH)
3f	2.09 с (3H, Me ²), 2.20 с (3H, Me ³)	6.71 с (1H, H ⁶), 7.04 с (1H, H ³)	2.30 с (3H, Me), 7.13–7.50 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , J 8.4 Гц), 9.59 роз.с (3H, NH ₃ ⁺), 9.60 роз.с (1H, OH)
3g	1.13 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6.9 Гц), 2.07 с (Me ³), 2.89–3.05 м (1H, <i>i</i> -Pr)	6.79 с (1H, H ⁶), 6.99 с (1H, H ³)	2.28 с (3H, Me), 7.11–7.48 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , J 8.1 Гц), 9.59 роз.с (3H, NH ₃ ⁺), 9.60 роз.с (1H, OH)
3h	2.29 с (6H, Me ^{3,5})	6.95 с (1H, H ²), 7.29 с (1H, H ⁶)	2.25 с (3H, Me), 7.13–7.48 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , J 8.1 Гц), 9.26 роз.с (3H, NH ₃ ⁺), 9.57 роз.с (1H, OH)

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На відміну від даних робіт [8–10] в результаті реакції *O*-арил(метил)сульфонатів 1,4-хінонмонооксимів **1a–m** з фенілгідрaziном **2** зі співвідношенням 1:2 в ацетонітрилі як при кип'ятінні, так і при кімнатній температурі, отримано стійкі арилсульфати відповідних 4-амінофенолів **3a–h** (схема 1). У випадку 2,6-діалкілпохідних **1i–m** після проведення реакції були виділені тільки вихідні сполуки.



1, 3: X=4-CH₃C₆H₄; R¹=R²=R³=R⁴=H (**a**), R²=R³=R⁴=H, R¹=Me (**b**), R¹=R³=R⁴=H, R²=Me (**c**), R³=R⁴=H, R¹=R²=Me (**d**), R²=R⁴=H, R¹=R³=Me (**f**), R¹=Me, R³=*i*-Pr, R²=R⁴=H (**g**), R¹=R⁴=H, R²=R³=Me (**h**), R²=R³=H, R¹=R⁴=Me (**i**), R²=R³=H, R¹=R⁴=*i*-Pr (**k**), R²=R³=H, R¹=R⁴=*t*-Bu (**m**); **1, 3:** X=Me; R³=R⁴=H, R¹=R²=Me (**e**), R²=R³=H, R¹=R⁴=Me (**j**), R²=R³=H, R¹=R⁴=*i*-Pr (**l**).

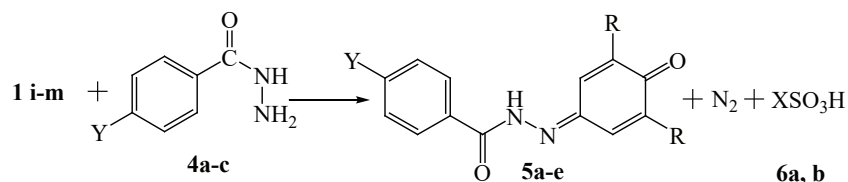
Схема 1

Будову сполук **3a-h** підтверджено на основі даних ІЧ і ^1H ЯМР спектроскопії. В ІЧ спектрах присутні сигнали в областях 740, 1080, 1230 cm^{-1} , що характерно для солей арилсульфоокислот, які містять групу SO_3^- [14]. В спектрах ^1H ЯМР спостерігаються сигнали протонів ароматичного ядра, яке утворюється при відновленні хіноїдного ядра, в області δ 6,66–7,32 м.ч., сигнал протонів групи NH_3^+ проявляється у вигляді розширеного синглету в області δ 9,26–9,71 м.ч., групи OH – в області δ 9,57–9,84 м.ч.

Подальша обробка реакційної суміші сполук **1a-m** з фенілгіدразином **2** водою і підкислення до рН 6–6,5 за методиками [9, 10] призводила до руйнування арилсульфатів **3** і утворення суміші відповідного амінофенолу і сульфоокислоти. Нам не вдалося отримати фенілгідрозони 1,4-бензохінону, подібні гідразонам, синтезованим у роботах [9, 10].

Спроби провести реакцію сполук **1a-m** із фенілгідразином **2** в етановій кислоті за методиками [9, 10] також виявилися невдалими – в усіх випадках було виділено *N*'-ацетилфенілгідрозид, який утворювався в результаті взаємодії фенілгідразину із етановою кислотою.

В результаті реакції 2,6-дизаміщених *O*-арил(метил)сульфонатів 1,4-хінонмонооксимів **1i-m** з ароїлгідразинами **4a-c** було отримано ароїлгідрозони 1,4-бензохінону **5a-e** (схема 2). У випадку естерів хіноноксимів **1a-h** із реакційної маси було виділено складні суміші, які містили амінофеноли, ідентичні тим, що було виділено в реакції естерів хіноноксимів **1a-h** із фенілгідразином **2** (схема 1). Будову отриманих ароїлгідрозонів **5a-e** підтверджено на основі даних ІЧ і ^1H ЯМР спектроскопії. Характеристики отриманих сполук повністю відповідали ароїлгідразонам, отриманим раніше в результаті реакції *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів із ароїлгідразинами [8].



4: Y=H (**a**), Cl (**b**), NO_2 (**c**); **5:** R=Me, Y=H, (**a**), R=Me, Y= NO_2 (**b**), R=*i*-Pr, Y=Cl, (**c**), R=*i*-Pr, Y= NO_2 (**d**), R=*t*-Bu, Y= NO_2 (**e**); **6:** X=4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (**a**), Me (**b**).

Схема 2

Аналіз отриманих даних показує, що в ході реакції *O*-сульфонатів 1,4-хінонмонооксимів **1a-h** із фенілгідразином **2** на першому етапі відбувається розрив зв'язку $=\text{N}-\text{O}$ вихідних естерів хіноноксимів з утворенням відповідних хінонімінів, які в умовах реакції відновлюються до амінофенолів і утворюють стійкі солі – арил(метил)сульфати **3**. У випадку 2,6-дизаміщених *O*-сульфонатів 1,4-хінонмонооксимів **1i-m** зв'язок $=\text{N}-\text{O}$ є більш стійким, тому було виділено лише вихідні сполуки.

В реакції естерів хіноноксимів **1a-m** з ароїлгідразинами **4a-c** на першому етапі також відбувається розрив зв'язку $\text{N}-\text{O}$ вихідних сполук з утворенням

відповідних хінонімінів. 2,6-Дизаміщені хінонмоноіміни мають менший окисно-відновний потенціал, ніж незаміщені в хіноїдному ядрі і інші алкіл заміщені хінонмоноіміни, а ароїлгідрозини є менш основними у порівнянні із арилгідрозинами. Тому в реакції 2,6-дизаміщених *O*-сульфонатів 1,4-хінонмонооксимів **1i–m** з ароїлгідрозинами **4a–c** утворюються ароїлгідрозони 1,4-бензохінону **5a–e**, а у випадку *O*-сульфонатів 1,4-хінонмонооксимів **1a–h** переважає окисно-відновний процес, перебігу якого сприяє більший окисно-відновний потенціал відповідних хінонмоноімінів [8].

Слід зазначити, що варіювання замісника біля атома Оксигену вихідних *O*-сульфонатів 1,4-хінонмонооксимів **1** (MeSO₂ або Ts) не впливає на перебіг даної реакції.

ВИСНОВКИ

Таким чином, при взаємодії *O*-сульфонатів 1,4-хінонмонооксимів із фенілгідрозинами відбувається розрив зв'язку N–O вихідних естерів хіноноксимів з відновленням хіноїдного ядра і утворенням відповідних солей 4-амінофенолів з сульфокислотами. В реакції *O*-сульфонатів 1,4-хінонмонооксимів з ароїлгідрозинами утворення відповідних ароїлгідрозонів 1,4-бензохінону відбувається тільки при наявності алкільних замісників в обох *орто*-положеннях до карбонільної групи хіноїдного ядра.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Singh R. K., Singh A. K., Siddiqui S., Arshad M., Jafri A. Synthesis, molecular structure, spectral analysis and cytotoxic activity of two new aroylhydrazones // J. Mol. Struct. – 2017. – Vol. 1135. – P. 82–97. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.059>
2. Feng Y., Li C., Zhao L., Li J., Wei Y. Synthesis, Crystal Structure and Antimicrobial Activities of Novel Aroylhydrazones Containing Barbituric Acid Moiety // Chin. J. Appl. Chem. – 2016. – Vol. 33, N 8. – P. 913–922. <https://doi.org/10.11944/j.issn.1000-0518.2016.08.150386>
3. Abdel-Aal M. T., Abdel-Aleem A.-A. H., Ibahim L. I., Zein A. L. Synthesis and antimicrobial activity of novel 5-amino-4-cyano-1*H*-pyrazole and quinazolin-4(3*H*)-one derivatives // Arch. Pharmacol. Res. – 2010. – Vol. 33, N 12. – P. 1891–1900. <https://doi.org/10.1007/s12272-010-1202-5>
4. Jamadar A., Duhme-Klair A.-K., Vemuri K., Sritharan M., Dandawate P., Padhye S. Synthesis, characterisation and antitubercular activities of a series of pyruvate-containing aroylhydrazones and their Cu-complexes // Dalton Trans. – 2012. – Vol. 41, N 30. – P. 9192–9201. <https://doi.org/10.1039/C2DT30322A>
5. Авдеенко А.П., Коновалова С.А. Хинонимини: от противораковых препаратов до молекулярных компьютеров: монография. – Краматорск: ДГМА, 2018. – 516 с.
6. Dandawate P.R., Vyas A.C., Padhye S.B., Singh M.W., Baruah J.B. Perspectives on medicinal properties of benzoquinone compounds // Mini-rev. Med. Chem. – 2010. – Vol. 10, N 5. – P. 436–454. <https://doi.org/10.2174/138955710791330909>
7. Breyer S., Effenberger K., Schobert R. Effects of Thymoquinone–Fatty Acid Conjugates on Cancer Cells // Chem. Med. Chem. – 2009. Vol. 4, N 5. – P. 761–768. <https://doi.org/10.1002/cmdc.200800430>
8. Коновалова С.А., Авдеенко А.П., Гончарова С.А., Дьяконенко В.В., Шишкіна С.В. Взаимодействие *N*-сульфонилпроизводных 1,4-бензохинонмоноимина с замещенными гидразинами // Журн. орган. химии. – 2016. – Т. 52, № 5. – С. 659–664. <https://doi.org/10.1134/S1070428016050055>
9. Станкявичюс А.П., Янушене Л.Н., Терентьев П.Б., Виткявичюс К.Т. Расщепление *O*-арилсульфонатов монооксимов 9,10-фенантренина в присутствии аминов // Журн. орган. химии. – 2006. – Т. 42, № 11. – С. 1736–1737. <https://doi.org/10.1134/S1070428006110212>
10. Станкявичюс А.П., Янушене Л.Н., Скирюс В.Е. Исследование влияния структуры ароматических аминов на расщепление *O*-арилсульфонатов монооксимов 9,10-фенантренина. // Журн. орган. химии. – 2007. – Т. 43, № 12. – С. 1868–1869. <https://doi.org/10.1134/S107042800712024X>

11. Титов Е.А., Бурмистров С.И. Эфиры хиноноксимов с карбоновыми кислотами // Укр. хим. журн. – 1960. – Т. 26, № 6. – С. 744-749.
12. Авдеенко А.П., Шишкина С.В., Шишкин О.В., Глиняная Н.М., Коновалова С.А., Гончарова С.А. Галогенирование N-замещенных *n*-хинонимининов и эфиров *n*-хинонмонооксимов I. Хлорирование и бромирование замещенных в хиноидном ядре 4-ароил(арилсульфонил)оксимино-2,5-циклогексадиен-1-онов // Журн. орган. химии. – 2002. – Т. 38, № 5. – С. 720-728. <https://doi.org/10.1023/A:1019611105962>
13. Авдеенко А.П., Жукова С.А., Глиняная Н.М., Коновалова С.А. Галогенирование 4-ароил(арилсульфонил)оксимино-2,6(3,5)-диметил-2,5-циклогексадиен-1-онов // Журн. орган. химии. – 1999. – Т. 35, № 4. – С. 586-596.
14. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Справочник / Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 541 с.

Стаття надійшла до редакції 27.03.2020

С. А. Коновалова, А. П. Авдеенко

Донбасская государственная машиностроительная академия, кафедра химии и ОТ
ул. Академическая, 72, Краматорск-13, 84313, Украина,
e-mail: chimist@dgma.donetsk.ua

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *O*-АРИЛ(МЕТИЛ)СУЛЬФОНАТОВ 1,4-ХИНОНМОНООКСИМОВ С ГИДРАЗИНАМИ

При взаимодействии *O*-сульфонатов 1,4-хинонмонооксимов с фенилгидразином происходит разрыв связи N–O исходных соединений с восстановлением хиноидного ядра и образованием *p*-толил(метил)сульфатов соответствующих 4-аминофенолов. В реакции *O*-сульфонатов 1,4-хинонмонооксимов с ароилгидразинами образование соответствующих ароилгидразонов 1,4-бензохинона происходит только при наличии алкильных заместителей в обоих *орто*-положениях к карбонильной группе хиноидного ядра.

Ключевые слова: фенилгидразид, ароилгидразид, ароилгидразоны 1,4-бензохинонимина, *O*-арил(метил)сульфонаты 1,4-хинонмонооксимов.

S. A. Konovalova, A. P. Avdeenko, E. N. Lysenko, A. L. Yusina

Donbas State Engineering Academy, Akademichna str., 72, Kramatorsk-13, Ukraine,
84313; chimist@dgma.donetsk.ua

REACTION OF *O*-ARYL(METHYL)SULFONATES OF 1,4-QUINONE MONOOXIMES WITH HYDRAZINES

Aroylhydrazones contain the active pharmacophore group >C=N–NH–CO–. These compounds show antimicrobial, antibacterial, and even anticancer activity. In addition, aroylhydrazones are synthons in the synthesis of various heterocyclic compounds. The purpose of this work is to define the features of the reaction of aryl(benzoyl)hydrazines with *O*-sulfonates of 1,4-quinone monooxime and to synthesize the benzoquinone hydrazones based on them. In the result of reaction of 1,4-quinone monooxime *O*-sulfonates with phenylhydrazine the *p*-tolyl(methyl)sulfates of the corresponding aminophenols were obtained. Subsequent treatment of these sulfates with water and acidification led to sulfate destruction and formation of a mixture of the corresponding aminophenol and *p*-tolyl(methyl)sulfate acid. We did not obtain 1,4-benzoquinone hydrazones. Thus, in the reaction of 1,4-quinone monooxime *O*-sulfonates with phenylhydrazine, the first stage is the N–O bond break with reduction of quinoid ring, and this redox process is due to the high basicity of aryl hydrazines.

The aroylhydrazones of 1,4-benzoquinone were obtained only in the reaction of aroylhydrazines with 1,4-quinone monooxime *O*-sulfonates, containing two alkyl substituents in the both *ortho*-positions to the carbonyl group of the quinoid ring.

The first step of this reaction is also the =N–O– bond breaking of the starting sulfonates and formation of corresponding quinone imines. 2,6-Disubstituted quinone monoimines have less redox potential, and aroylhydrazines are less basic than arylhydrazines, therefore, the formation of corresponding aroylhydrazones of 1,4-benzoquinone is possible. The variation of the substituent attached to the oxygen atom of the starting 1,4-quinone monooxime *O*-sulfonates (MeSO₂ or Ts) does not affect the reaction route.

Ключевые слова: phenylhydrazine, aroylhydrazine, aroylhydrazones of 1,4-benzoquinone imine, *O*-aryl(methyl)sulfonates of 1,4-quinone monooximes.

REFERENCES

1. Singh R.K., Singh A.K., Siddiqui S., Arshad M., Jafri A. *Synthesis, molecular structure, spectral analysis and cytotoxic activity of two new aroylhydrazones*. J. Mol. Struct., 2017, vol. 1135, pp. 82–97. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.059>
2. Feng Y., Li C., Zhao L., Li J., Wei Y. *Synthesis, Crystal Structure and Antimicrobial Activities of Novel Aroylhydrazones Containing Barbituric Acid Moiety*. Chin. J. Appl. Chem., 2016, vol. 33, no 8, pp. 913–922. <https://doi.org/10.11944/j.issn.1000-0518.2016.08.150386>
3. Abdel-Aal M.T., Abdel-Aleem A.-A.H., Ibahim L.I., Zein A.L. *Synthesis and antimicrobial activity of novel 5-amino-4-cyano-1H-pyrazole and quinazolin-4(3H)-one derivatives*. Arch. Pharmacol. Res., 2010, vol. 33, no 12, pp. 1891–1900. <https://doi.org/10.1007/s12272-010-1202-5>
4. Jamadar A., Duhme-Klair A.-K., Vemuri K., Sritharan M., Dandawate P., Padhye S. *Synthesis, characterisation and antitubercular activities of a series of pyruvate-containing aroylhydrazones and their Cu-complexes*. Dalton Trans., 2012, vol. 41, no 30, pp. 9192–9201. <https://doi.org/10.1039/C2DT30322A>
5. Avdeenko A.P., Konovalova S.A. *Khinoniminy: ot protivorakovykh preparatov do molekulyarnykh komp'yuterov: monografiya*. [Quinone imines: from anti-cancer drugs to molecular computers: monograph]. Kramatorsk, DSEA, 2018. 516 p. (in Russian)
6. Dandawate P.R., Vyas A.C., Padhye S.B., Singh M.W., Baruah J.B. *Perspectives on medicinal properties of benzoquinone compounds*. Mini-rev. Med. Chem., 2010, vol. 10, no 5, pp. 436–454. <https://doi.org/10.2174/138955710791330909>
7. Breyer S., Effenberger K., Schobert R. *Effects of Thymoquinone–Fatty Acid Conjugates on Cancer Cells*. Chem. Med. Chem., 2009, vol. 4, no 5, pp. 761–768. <https://doi.org/10.1002/cmdc.200800430>
8. Konovalova S.A., Avdeenko A.P., Goncharova S.A., D'yakonenko V.V., Shishkina S.V. *Reaction of 1,4-Benzoquinone Monoimine N-Sulfonyl Derivatives with Substituted Hydrazines*. Russ. J. Org. Chem., 2016, vol. 52, no 5, pp. 659–664. <https://doi.org/10.1134/S1070428016050055>
9. Stankevicius A.P., Janushene L.N., Terentiev P.B., Vitkevicius K.T. *Cleavage of 9,10-Phenanthrenequinone Monooxime O-Arenesulfonates in the Presence of Amines*. Russ. J. Org. Chem., 2006, vol. 42, no 11, pp. 1725–1726. <https://doi.org/10.1134/S1070428006110212>
10. Stankyaavichyus A.P., Yanushene L.N., Skiryus V.E. *Reaction of 10-(4-Tolylsulfonyloxyimino)phenanthren-9-one with Aromatic Amines, Hydrazines, and Hydrazides*. Russ. J. Org. Chem., 2007, vol. 43, no 12, pp. 1876–1877. <https://doi.org/10.1134/S107042800712024X>
11. Titov E.A., Burmistrov S.I. *Efiry khinonoksimov s karbonovymi kislotami* [Esters of quinoneoxime with carboxylic acids]. Ukr. Chem. J., 1960, vol. 26, no 6, pp. 744–749. (in Russian)
12. Avdeenko A.P., Shishkina S.V., Shishkin O.V., Glinyanaya N.M., Konovalova S.A., Goncharova S.A. *Halogenation of N-Substituted p-Quinonimines and p-Quinone Oxime Esters: I. Chlorination and Bromination of 4-Aroyloxyimino- and Arylsulfonyloxyimino-2,5-cyclohexadienones*. Russ. J. Org. Chem., 2002, vol. 38, no 5, pp. 683–691. <https://doi.org/10.1023/A:1019611105962>
13. Avdeenko A.P., Zhykova S.A., Glinyanaya N.M., Konovalova S.A. *Halogenation of 4-Aroyl(arenesulfonyl)oximino-2,6(3,5)-dimethylcyclohexa-2,5-dien-1-ones*. Russ. J. Org. Chem., 1999, vol. 35, no 4, pp. 560–571.
14. Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*. New York: Wiley, 1972. 560 p.

УДК 547.658.2

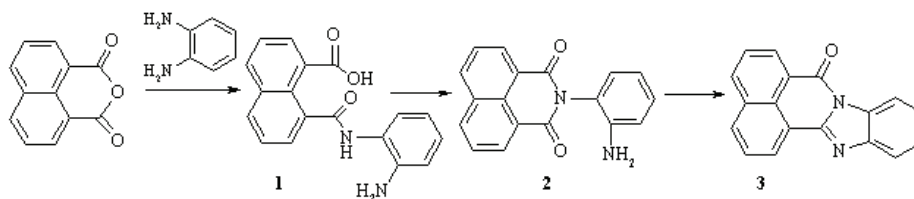
Н. Ф. ФедькоОдеський національний університет імені І.І.Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса; e-mail: fedko@onu.edu.ua**МЕТОДИ ОТРИМАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА
ЗАСТОСУВАННЯ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ НАФТАЛЕВИХ
АНГІДРИДІВ З 1,2-ДІАМІНАМИ (ОГЛЯД)**

Систематизовані літературні дані про методи отримання та спектральні властивості продуктів циклоконденсації нафталевих ангідридів з ароматичними та аліфатичними 1,2-діаминами та про їх застосування в ролі люмінесцентних матеріалів.

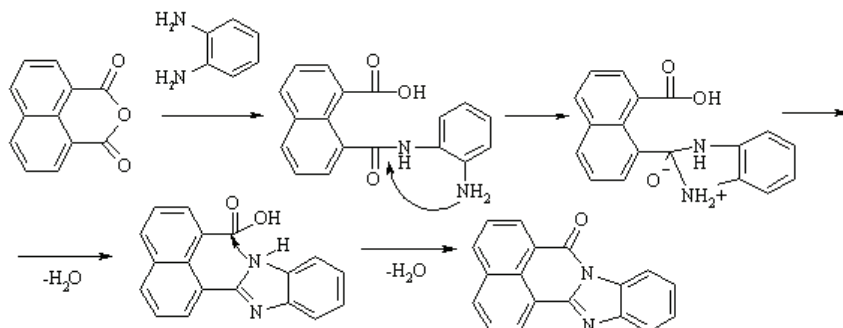
Ключові слова: 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазол, нафталевий ангідрид, *o*-фенілендіамін, люмінесценція.

Продукт конденсації незаміщеного нафталевих ангідриду з *o*-фенілендіаміном – 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазол (НБІ) – є люмінофором з жовто-зеленим світінням, який інтенсивно люмінесцює як в розчинах, так і в твердому стані [1]. На сьогодні НБІ та його похідні, насамперед ті, які містять замісники в положенні 4 нафталенового ядра, знайшли широке застосування при отриманні матеріалів для люмінесцентної дефектоскопії [2], люмінесцентних полімерів [3], органічних світлодіодів (OLED) [4], люмінесцентних сенсорів на катіони різних металів [5, 6]. Досліджується також біологічна активність похідних НБІ, в першу чергу їх цитотоксична активність по відношенню до клітин різноманітних пухлин [7].

НБІ (3) був вперше описаний Бистржицьким та Ризі, які вважали, що проміжним продуктом взаємодії нафталенового ангідриду з *o*-фенілендіаміном є моноамід 1, далі внаслідок відщеплення молекули води утворюється *o*-амінофенілнафталімід 2, який при більш високих температурах втрачає ще одну молекулу води та перетворюється в НБІ 3 [8].

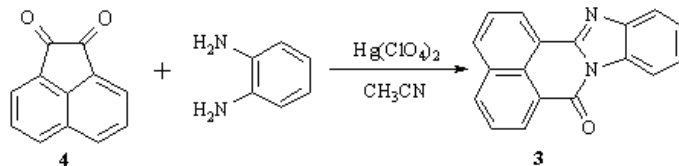


В подальшому, на основі експериментальних даних, було висловлено припущення, що процес перетворення сполуки 1 в НБІ може відбуватися з утворенням в першу чергу імідазольного, а потім вже імідного кільця. В результаті атаки неподіленої пари електронів азоту аміногрупи атому вуглецю амідної групи утворюється продукт приєднання, який після втрати молекули води утворює похідне нафталенмонокарбонової кислоти, що містить імідазольний цикл; подальша атака атомом азоту карбоксильної групи та відщеплення молекули води приводить до отримання НБІ [1].

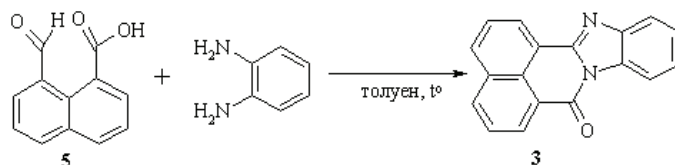


Найчастіше реакцію нафталенового ангідрида з *o*-фенілендіаміном проводять в оцтовокислому середовищі [9, 10], також в літературі є приклади застосування в ролі розчинників 1-бутанолу [11], хіноліну [12] та проведення реакції конденсації без розчинника в присутності ацетату цинку як каталізатора [13].

Замість нафталенового ангідриду як вихідний продукт при отриманні НБІ може бути використаний аценафтенхінон. Так, авторам роботи [14] вдалось отримати НБІ з виходом 38 %, проводячи реакцію аценафтенхінону (**4**) з *o*-фенілендіаміном в ацетонітрилі в присутності перхлорату меркурію (II) та при УФ опроміненні протягом 5 хвилин.

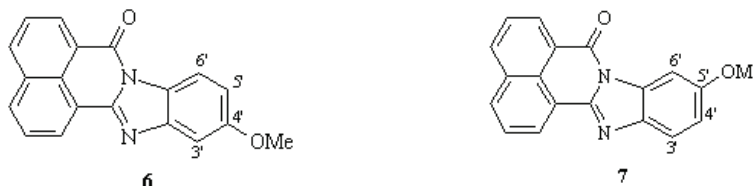


Також в літературі є приклади використання як вихідної сполуки для синтезу НБІ 8-форміл-1-нафтоїної кислоти (**5**). При кип'ятінні цієї кислоти з *o*-фенілендіаміном в толуені впродовж 12 годин НБІ отримується з виходом 23 % [15].



При конденсації нафталенового ангідриду з заміщеними *o*-діаминами і в реакціях 4-заміщених нафталенового ангідриду з *o*-фенілендіаміном можливе утворення суміші структурних ізомерів, обумовлене нееквівалентністю двох аміногруп *o*-діаміну чи двох карбонільних груп ангідриду. При проведенні синтезів в однакових умовах співвідношення ізомерних речовин не змінюється, а люмінесцентні властивості сумішей залишаються постійними [1].

Так, наприклад, показано, що в суміші ізомерів (**6**) і (**7**), які утворюються із нафталенового ангідриду і 4-метокси-1,2-фенілендіаміну, інтенсивніше люмінесціює перший з них – сполука з більш короткохвильовим світінням.

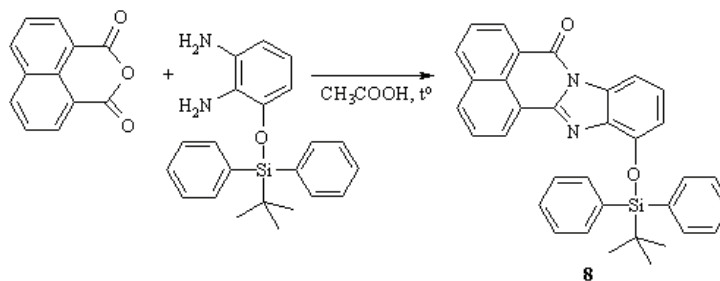


Спрямований синтез цього люмінофора **6**, який пов'язаний зі значними складнощами, недоцільний, адже даний продукт може бути виділений з суміші ізомерів кристалізацією з оцтової кислоти. Обидва ізомери **6** та **7** випромінюють в більш довгохвильовій області, ніж НБІ [1].

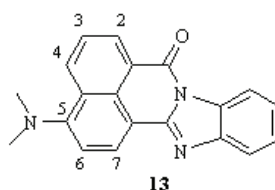
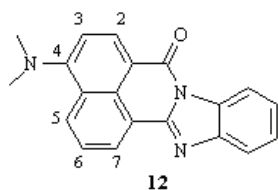
У монозаміщених НБІ з фторовмісними групами CF_3 і SO_2CHF_2 в бензеновому ядрі, так само як і у сполучі, отриманій конденсацією нафталенового ангідрида з *o*-перфторофенілендіаміном, максимума люмінесценції в толуені зміщені, в порівнянні з НБІ, на 25-30 нм в область коротких хвиль; квантовий вихід збільшується до 0.60-0.67 [1].

Взаємодія нафталенового ангідриду з 3-(трет-бутилдифенілсилілокси)бензен-1,2-діаміном при кип'ятінні в безводній оцтовій кислоті впродовж 10 годин дозволяє отримати тільки один з двох можливих ізомерів – заміщений в фенільному фрагменті НБІ **8**, який є надзвичайно чутливим колориметричним сенсором на флуорид-іон: при додаванні в розчин речовини **8** в диметилсульфоксиді аніону F^- колір розчину змінюється з жовтого до блакитного, батохромний зсув становить 225 нм. Сполука **8** дозволяє селективно визначати F^- в присутності аніонів Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- , CH_3COO^- , H_2PO_4^- , ClO_4^- [16].

Конденсацією 4-бромонафталенового ангідриду (**9**) з *o*-фенілендіаміном в оцтовій кислоті отримані два структурні ізомери бромозаміщеного НБІ **10** та **11**, сумарний вихід продуктів складає 80-85 %. Аналіз спектрів ^1H ЯМР показує, що співвідношення ізомерів приблизно однакове [17, 18].



Вплив ізомерії на оптичні властивості сполук з замісниками в нафталеновому ядрі НБІ досліджено на прикладі 4- і 5-диметиламінозаміщених **12** та **13**, які теоретично повинні утворюватись при взаємодії 4-диметиламінонафталенового ангідрида з *o*-фенілендіаміном.

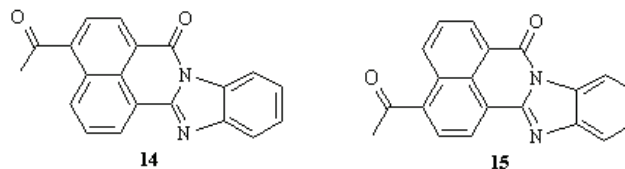


Згідно до розрахунків розподілу електронної густини на окремих атомах вихідного 4-диметиламінонафталенового ангідриду, на атомі вуглецю карбонільної групи, не кон'югованої з диметиламіногрупою, частковий позитивний заряд більший, ніж на атомі вуглецю іншої карбонільної групи. Тому взаємодія ангідридного угруповування з нуклеофілом, яким є одна з аміногруп *o*-фенілендіаміну, повинна відбуватись по першій карбонільній групі ангідриду і призводити до переважного утворення диметилзаміщеного нафтоїленбензімідазолу **12**. І дійсно, при конденсації 4-диметиламінонафталенового ангідриду з *o*-фенілендіаміном був отриманий тільки один ізомер **12** з диметиламіногрупою в положенні 4 нафталенового фрагменту. Така ж особливість проходження реакції конденсації з *o*-фенілендіаміном спостерігається і для 4-піперидино- та 4-морфолінонафталевих ангідридів [1, 19].

Електродонорні замісники (диметиламіногрупи, залишки морфоліну і піперидину) в положеннях 4 або 5 нафталенового ядра НБІ батохромно зміщують довгохвильову смугу поглинання в порівнянні з незаміщеною сполукою. Цей ефект неоднаковий для ізомерів: при введенні електродонорного замісника в положення 5 батохромний ефект на 10-20 нм більший, ніж при заміщенні в положенні 4. Якісне пояснення цієї закономірності дають квантово-хімічні розрахунки: більш довгохвильове поглинання 5-диметиламіно-НБІ, в порівнянні з 4-ізомером, обумовлене, головним чином, більшим підвищенням енергії ВЗМО при введенні диметиламіногрупи в положення 5. Відмінність в будові більше позначається на положенні максимумів люмінесценції, зміщених в довгохвильову область для 5-ізомерів; квантовий вихід ізомерів в толуені приблизно однаковий (0.40-0.50) [1].

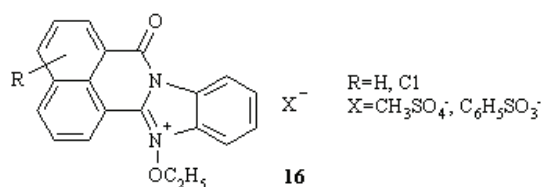
В 4- і 5-заміщених НБІ спостерігається позитивна сольватофлуорохромія. На прикладі 4- і 5-морфолінозаміщених показано, що при збільшенні полярності розчинника максимуми поглинання та люмінесценції зміщуються в бік довгих хвиль та збільшується зсув Стокса. Квантово-хімічні розрахунки показали, що в основному стані р-складова дипольного моменту для 4- і 5-ізомерів практично однакова (8.8 та 8.9 Д відповідно), в той час як перший збуджений стан для 5-ізомера більш полярний, ніж для 4-ізомера (15.6 і 14.6 Д) [1].

Із 4-ацетилнафталенового ангідриду і *o*-фенілендіаміну отримані ізомерні 4- і 5-ацетил-НБІ **14** і **15**.



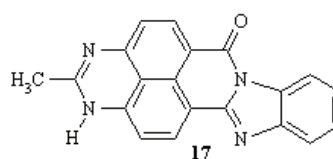
Спектри поглинання ізомерів **14** та **15** мало відрізняються один від одного; більш помітна різниця в спектрах люмінесценції: максимум випромінювання для ізомеру **14** знаходиться в більш короткохвильовій області [20].

Продукти кватернізації НБІ і його 4(5)-хлорозаміщених **16** є водорозчинними люмінофорами.



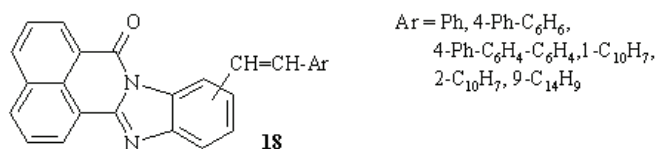
Водні розчини цих солей люмінесціюють в синьо-зеленій області ($\lambda_{\text{макс}} = 465\text{--}475\text{ нм}$; $h = 0,64\text{--}0,86$). Заміщення атома хлору в нафталеновому ядрі атомом бромів знижує квантовий вихід до 0.17. В лужному середовищі забарвлення і люмінесценція зникають і знову з'являються при додаванні кислоти. Це дозволило використовувати сполуки **16** як кислотно-лужні люмінесцентні індикатори з рН переходу 8.6-8.8 [1].

Описаний і запропонований для фарбування полістиролу жовтий люмінесцентний барвник **17**, отриманий з 4,5-діаміно-НБІ нагріванням його з оцтовим ангідридом [1].



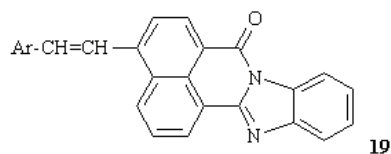
Також відомо ряд біфлуорофорів, які містять ядро 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолу. Біфлуорофорні сполуки містять два флуорофорні фрагменти, які зв'язані між собою лінкером. Комбінація флуорофорів в різних поєднаннях, зміна характеру зв'язку між ними, дозволяє варіювати в широких межах кольору та інтенсивності світіння органічних люмінофорів.

Так, за допомогою реакції Віттіга із суміші 4'- і 5'-бромометилзаміщених НБІ з використанням різних ароматичних альдегідів отримані суміші ізомерних сполук **18** з арилетиленовим угрупованням в бензеновому ядрі. Нагріванням їх ксиольних розчинів в присутності йоду виділені транс-ізомери [20]:



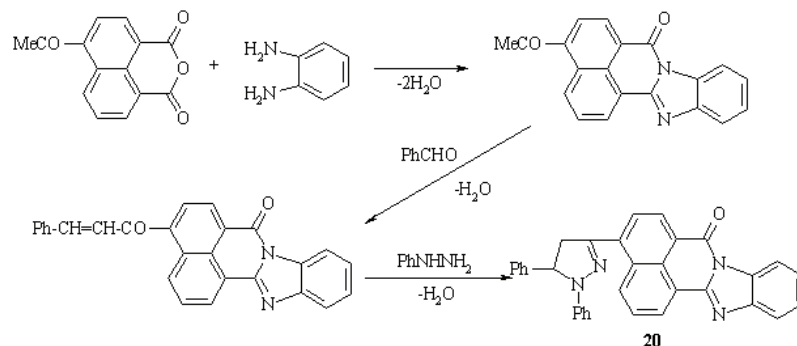
В спектрах поглинання цих речовин в ДМФА спостерігаються дві смуги з максимумами в області 325-347 і 420-425 нм. Довгохвильова смуга малочутлива до структури арильного радикалу. Короткохвильова за характером та інтенсивністю подібна смузі, яка спостерігається в 1,2-диарилзаміщених етилену, та істотно змінюється в залежності від характеру арилетиленового угруповання. Всі сполуки **18** слабо люмінесціюють в органічних розчинниках та яскраво випромінюють в кристалах [20].

В спектрах поглинання толуенових розчинів ізомерних зі сполуками **18** біфлуорофорів з арилетиленовим угрупованням в нафталеновому ядрі нафтоїленбензімідазолу і тими ж ароматичними замісниками **19** так само спостерігаються дві смуги з $\lambda_{\text{макс}}$ 285-290 та 420-435 нм.

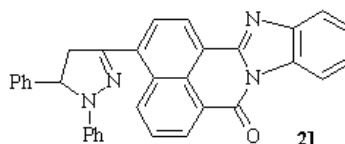


Заміна фенільного радикала в арилетиленовому угрупованні сполук **19** іншими арильними замісниками мало впливає на характер смуг поглинання та на положення максимумів смуг. Спектри люмінесценції толуенових розчинів сполук **19** містять одну смугу з максимумом в області 524-528 нм [20].

Цікаві як люмінофори з оранжево-червоним світінням біфлуорофори, які містять спряжені структурні угруповання 1,3,5-триарил-2-піразоліну та 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолу [1, 20]. Найпростіший за будовою представник цієї групи речовин – люмінофор **20** з максимумом люмінесценції в толуені 600 нм, синтез якого здійснений за схемою:

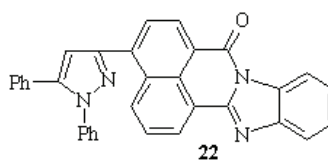


Але вже на стадії отримання ацетилзаміщеного нафтоїлен-бензімідазолу одночасно з 4-ізомером утворюється 5-ізомер, із якого після аналогічних перетворень може бути синтезований біфлуорофор **21**.

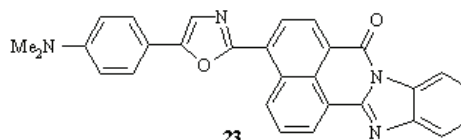


При практичному використанні цих люмінофорів немає необхідності в розділенні суміші, оскільки ізомери дуже близькі за спектральними характеристиками та інтенсивно люмінесціюють в вуглеводневих розчинниках з квантовим виходом, близьким до одиниці [1, 20].

Дегідруванням піразолінового циклу біфлуорофорів **20** і **21** синтезовані відповідні похідні піразолу, наприклад, **22** з жовто-зеленою люмінесценцією [1].

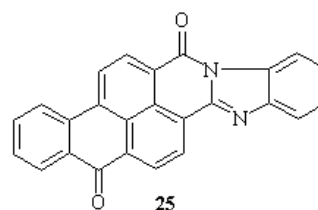
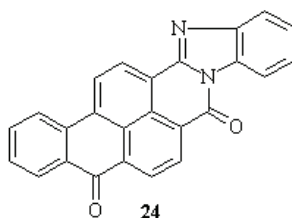


Отримані та досліджені також 4-і 5-арилазолілзаміщені нафтоїленбензімідазолу. Продукт конденсації *n*-диметиламінозаміщеного 4-(5-фенілоксазол-2-іл)нафталевого ангідриду з *o*-фенілендіаміном (**23**) люмінесціює в червоній області з високим квантовим виходом [20].



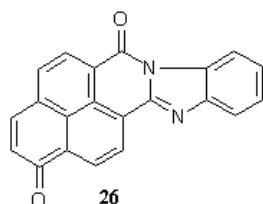
На основі нафтоїленбензімідазолільного фрагменту отримані також поліконденсовані біфлуорофори, в яких обидва флуорофори беруть участь в утворенні поліциклічної системи, яка має більш довгохвильову люмінесценцію, ніж кожний із флуорофорів.

Показано, що продукти циклізації 4- і 5-бензоїлнафтоїленбензімідазолів, проведеної в умовах реакції Фріделя-Крафтса **24** і **25**, мають несиметричну будову.



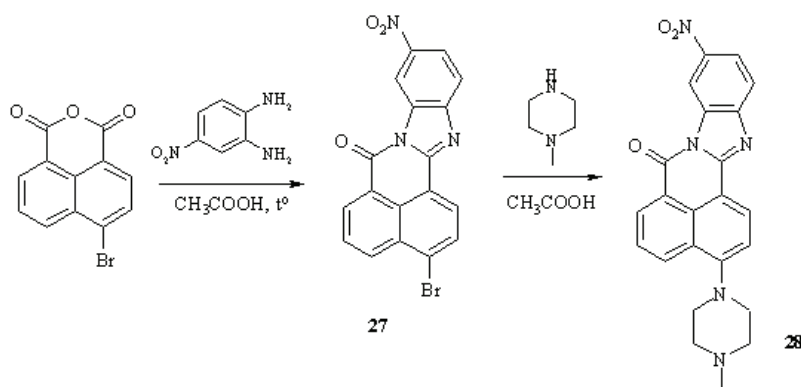
В структурі цих сполук, з яких перша – люмінофор з жовтим, а друга – з оранжевим світінням, присутні угруповання бензантрон і нафтоїленбензімідазолу, причому нафталеновий фрагмент молекул належить обом флуорофорним угрупованням.

Близькі до них за будовою ізомерні продукти конденсації піренової кислоти з *o*-фенілендіаміном, наприклад, **26**, також мають люмінесцентні властивості [20].



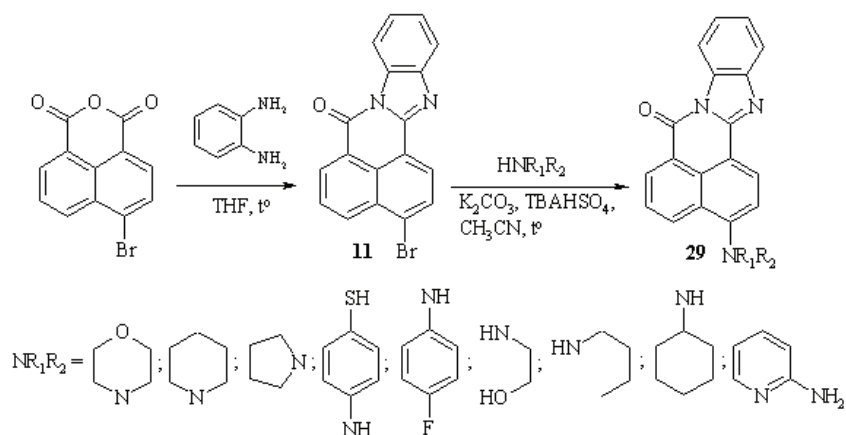
В літературі описане використання реакцій нуклеофільного ароматичного заміщення для синтезу похідних НБІ з електронодонними замісниками. Присутність в молекулі НБІ електроноакцепторної амідної групи разом з такими типовими відхідними групами реакцій S_NAr як нітрогрупа або галоген буде забезпечувати достатню активацію субстрату. При цьому можна чекати задовільних швидкостей процесу з сильними нуклеофілами, наприклад амінами або алкоголями металів, що і знаходить підтвердження в літературних даних про реакції S_NAr на згаданих субстратах [21].

Так, при взаємодії НБІ **27**, попередньо одержаного конденсацією 4-бромонафталенового ангідриду з 4-нітробензен-1,2-діаміном, з *N*-метилпіперазином в піридині відбувається нуклеофільне заміщення атому бром на залишок циклічного вторинного аміну з утворенням сполуки **28**, яка люмінесцює в жовто-зеленій області спектру та пропонується для використання в ролі ефективного сенсора на гіпоксичні ракові клітини [22].



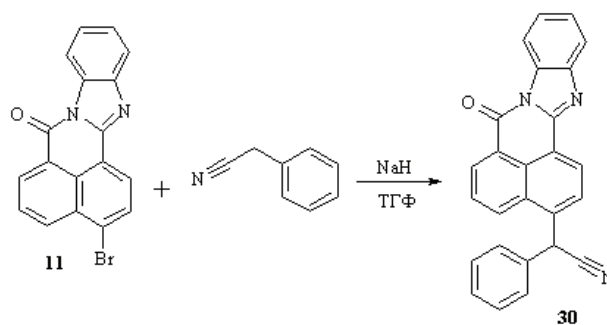
Автори роботи [23] отримали ряд нафтоїленбензімідазолів **29** з залишками первинних та вторинних амінів в положенні 5 нафталенового ядра, проводячи реакцію нуклеофільного заміщення атому бром в сполуці **11** в ацетонітрилі з

додаванням карбонату калію та каталітичних кількостей гідросульфату тетрабутиламонію. Показано, що сполуки **29** мають високу цитотоксичну активність по відношенню до пухлин різних типів [19].



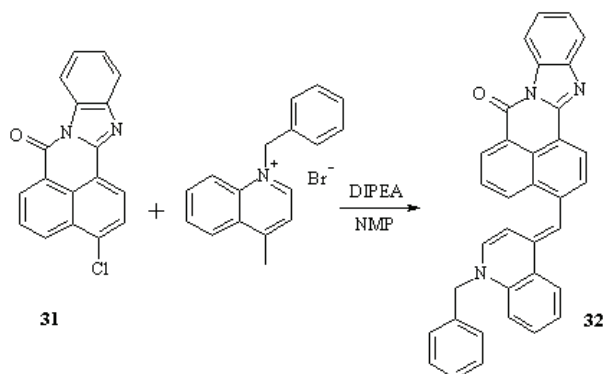
5-Бутиламіно-, 5-етаноламіно-, 5-бензиламіно- та 5-бензилоксинафтоїл-енбензімідазоли отримані також при взаємодії 5-бромо-НБІ **11** з відповідними амінами чи бензиловим спиртом при кип'ятінні в 2-метоксиетанолі з використанням сульфату міді (II) як каталізатора [23].

Сполука **30** одержана взаємодією 5-бромо-НБІ **11** з ціаністим бензилом, нуклеофілом в даному випадку виступає карбаніон, який був попередньо генерований з використанням гідриду натрію як сильної основи [16].

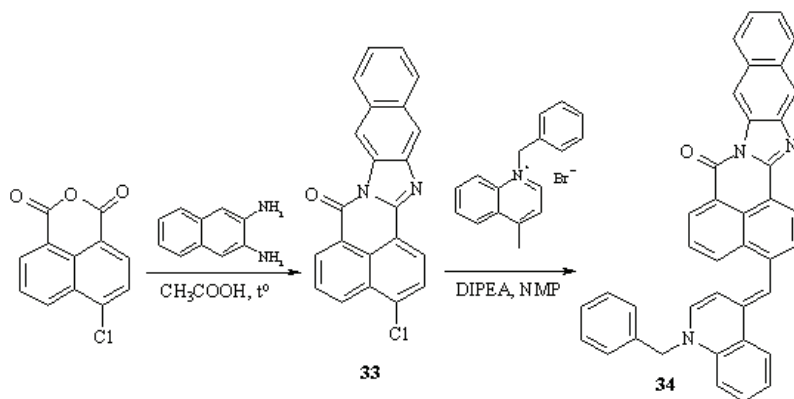


Люмінофор **32** був синтезований заміщенням атому хлору в 5-хлоро-НБІ **31** при взаємодії з бромідом 1-бензил-4-метилхінолінію в N-метилпірролідоні з додаванням діізопропілетиламіну як основи [24].

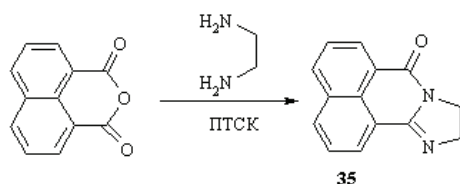
Прикладів проведення реакції конденсації нафталевих ангідридів з іншими ароматичними та аліфатичними 1,2-діаминами в літературі незначна кількість.



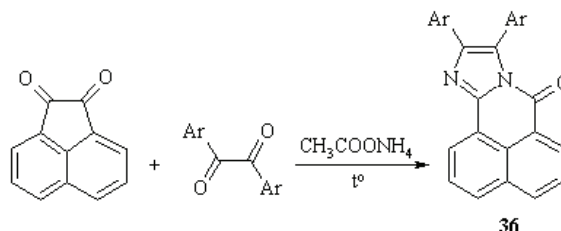
Так, автори роботи [24] отримали продукт конденсації 4-хлоронафталенового ангідриду з 2,3-нафталендіаміном **33** з виходом 95 %, використовуючи як розчинник оцтову кислоту. Подальше нуклеофільне заміщення атома хлору в нафталеновому ядрі при взаємодії з бромідом 1-бензил-4-метилпіколінію призвело до утворення продукту **34** – барвника зі значним сольватохромізмом (максимум поглинання для сполуки **34** в CCl_4 знаходиться при 567 нм, а в ДМСО – при 619 нм).



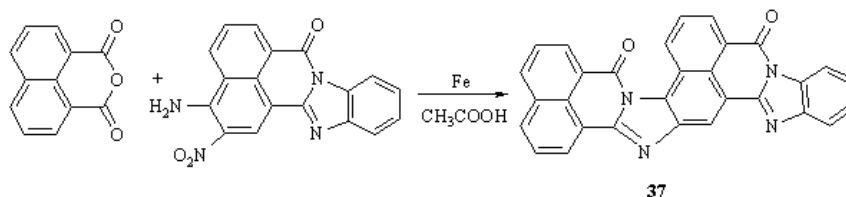
Незаміщений нафтоїлендигідроїмідазол **35** синтезовано взаємодією нафталенового ангідриду з етилендіаміном в присутності *n*-толуенсульфокислоти. При взаємодії цієї сполуки з нітратом чи тетрафлуороборатом срібла утворюються комплекси складу $[\text{Ag}(\text{L})_2(\text{NO}_3)]$ та $[\text{Ag}(\text{L})_2]\text{BF}_4$ відповідно, координаційні зв'язки формуються між катіоном срібла та азотом дигідроїмідазольного циклу [25].



Автори роботи [26] отримали діарилзаміщені в імідазольному циклі нафтоїленімідазоли **36** при сплавленні аценафтенхінону з діарилглюксалями та ацетатом амонію.



Для отримання біфлуорофору з двома конденсованими структурними фрагментами НБІ запропонований одностадійний метод з використанням як проміжного продукта 3-нітро-4-амінонафтоїленбензімідазолу. При його нагріванні в відновлюючому середовищі з нафталевим ангідридом отримано сполуку **37** з інтенсивною помаранчевою флуоресценцією ($I_{\text{макс}}$ в толуені 575 нм).



Люмінофор **37** є надзвичайно термостійким і пропонується до застосування як люмінесцентний барвник для пластмас [1].

Таким чином, синтезовано ряд продуктів взаємодії нафталевих ангідридів з *o*-фенілендіаміном, серед яких є люмінофори з цінними характеристиками. Однак в літературі мало прикладів отримання продуктів конденсації нафталевих ангідридів з іншими ароматичними та аліфатичними 1,2-діамінами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Афанасиади Л.М., Красовицкий Б.М. Моно- и бифлуорофору. – Х.: ВНИИ монокристалов, 2002. – 448 с.
2. Qian X., Zhenghua Z., Chen K., Yin Q., Zhu G. Photoelectric sensitizing effects of 1,8-naphthalimides and 7H-benzimidazo[2,1-a]benz[*d,e*]isoquinolin-7-ones derivatives on ZnO // Mater. Chem. Phys. – 1989. – N 23. – P.335-339. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(89\)90076-X](https://doi.org/10.1016/0254-0584(89)90076-X).
3. Strzelczyk R., Podsiadly R. Naphthoylenebenzimidazolone dyes as one-component photoinitiators // Coloration Technol. – 2017. – Vol. 133, N 2. – P. 178-183. <https://doi.org/10.1111/cote.12266>.
4. Patent CN 107652286 A three-aryl amine derivatives and organic light-emitting device. Hui C., Chunxue H., Hai C. Publ. 2.02.2018.
5. Georgiev N., Lyulev M., Alamry K.A., El-Daly S.A., Taib L.A., Bojinov V.B. Synthesis, sensor activity, and logic behavior of a highly water-soluble 9,10-dihydro-7H-imidazo[1,2-*b*]benz[*d,e*]isoquinolin-7-one dicarboxylic acid // J. Photochem. Photobiol., A. – 2015. – Vol. 297. – P. 31-38. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.09.013>.
6. Liu Z., Peng C., Lu Z., Yang X., Pei M., Zhang G. A novel fluorescent sensor derived from benzimidazo[2,1-*a*]benz[*de*]isoquinoline-7-one-12-carboxylic acid for Cu²⁺, Cd²⁺ and PPI // Dyes Pigm. – 2015. – Vol. 123. – P. 85-91. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.07.027>.

7. *Patent* US 106728 Methods and compositions for treating beta-thalassemia and sickle cell disease. Shen C.; Chou Y., Su T. Publ. 21.04.2016.
8. *Bistrzycki A., Risi I.* Über die Einwirkung verschiedener Diamine auf Naphtalsäure-anhydrid // *Helv. Chim. Acta.* – 1925. – Bd.8. – S.810-820.
9. *Yarnell J.E., De La Torre P., Castellano F. N.* Efficient Phosphorescence from Naphthalenebenzimidazole-Coordinated Iridium(III) Chromophores // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – Vol. 2017, N 44. – P. 5238-5245. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700669>.
10. *Zhang K., Dai Y., Zhang X., Xiao Y.* Synthesis and photophysical properties of three ladder-type chromophores with large and rigid conjugation structures // *Dyes Pigm.* – 2014. – Vol. 102. – P. 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.10.030>.
11. *Hu J., Zhang G., Shih H., Xiaoqing J., Sun P., Cheng C.* Synthesis of a highly phosphorescent emitting iridium(III) complex and its application in OLEDs // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – Vol. 693, N 16. – P. 2798-2802. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.05.030>.
12. *Patent* US 284947 Novel color converter. Wagenblast G., Send R., Ivanovici S., Dekeyzer G., Koenemann M. Publ. 29.09.2016.
13. *Mamada M., Perez-Bolivar C., Anzenbacher P.* Green Synthesis of Polycyclic Benzimidazole Derivatives and Organic Semiconductors // *Org. Lett.* – 2011. – Vol. 13, N 18. – P. 4882-4885. <https://doi.org/10.1021/ol201973w>.
14. *Ren W.X., Bhuniya S., Zhang J.F., Lee E.H., Lee S.G., Kim J.S.* A new fluorogenic chemodosimetric system for mercury ion recognition // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – Vol. 51, N 44. – P. 5784-5786. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.08.088>.
15. *Claudio-Catalan M.A., Reyes-Gonzalez M.A., Ordonez M.* A versatile synthesis of bicyclic lactams from 1,8-naphthalaldehydic acid: an extension of Meyers' method // *Arkivoc.* – 2013. – Vol. 2013, N 4. – P. 413-423. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.p008.321>.
16. *Li D., Zhong Z., Zheng G., Tian Z.* A naphthalene benzimidazole-based chemosensor for the colorimetric and on-off fluorescent detection of fluoride ion // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2017. – Vol. 185. – P. 173-178. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.05.053>.
17. *Zhou M., Chen J., Liu C., Fu H., Zheng N., Zhang C., Chen Y., Cheng J.* Anion binding modes in cis-trans isomers of a binding site-fluorophore- π -extended system // *Chem. Commun.* – 2014. – Vol. 50, N 94. – P. 14748-14751. <https://doi.org/10.1039/c4cc07308h>.
18. *Chen Y., Zhao L., Fu H., Rao C., Li Z., Liu C.* Positional isomeric chemosensors: fluorescent and colorimetric cyanide detection based on Si-O cleavage // *New J. Chem.* – 2017. – Vol. 41, N 17. – P. 8734-8738. <https://doi.org/10.1039/C7NJ01633F>.
19. *Verma M., Luxami V., Paul K.* Synthesis, in vitro evaluation and molecular modelling of naphthalimide analogue as anticancer agents // *Eur. J. Med. Chem.* – 2013. – Vol. 68. – P. 352-360. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.07.027>.
20. *Krasovitskii B. M., Bolotin B.M.* Organic luminescent materials. – Mannheim. Vch., 1988. – 310 p.
21. *Чирва В.Я., Ярмолюк С.М., Толкачова Н.В., Земляков О.Є.* Органічна хімія. – Львів: БаК, 2009. – 996 с.
22. *Dai M., Zhu W., Xu Y., Qian X., Liu Y., Xiao Y., You Y.* Versatile Nitro-Fluorophore as Highly Effective Sensor for Hypoxic Tumor Cells: Design, Imaging and Evaluation // *J. Fluoresc.* – 2008. – Vol. 28, N 2. – P. 591-597. <https://doi.org/10.1007/s10895-007-0303-0>.
23. *Liu Q., Fang Y., Yi X., Chen R.* Synthesis and Metal Ion Probe Properties of Four 1,8-Naphthalimides // *Asian J. Chem.* – 2013. – Vol. 25, N 6. – P. 3325-3327. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13649>.
24. *Vasilev A.A., Balushev S., Cheshmedzhieva D., Ilieva S., Castano O.D., Vaquero J.J., Angelova S.E., Landfester K.* Assembly of New Merocyanine Chromophores with a 1,8-Naphthalimide Core by a New Method for the Synthesis of the Methine Function // *Aust. J. Chem.* – 2015. – Vol. 68, N 9. – P. 1399-1408. <https://doi.org/10.1071/CH15139>.
25. *Yang H., Lao Y., Chen J., Wu X.* Syntheses, Structure and Photoluminescence Properties of Silver(I) Complexes with Naphthalene Iminoimides // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – № 19. – P. 2817-2824. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900242>.
26. *Adib M., Mohammadi B., Ansari S., Bijanzadeh H.* Solvent-free reaction between acenaphthoquinone, various benzyls and ammonium acetate: synthesis of 9,10-diaryl-7H-benzo[d,e]imidazo[2,1-a] isoquinolin-7-ones // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – Vol. 52, N 18. – P.2299-2300. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.01.091>.

Стаття надійшла до редакції 21.04.2020

Н. Ф. Федько

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,
ул. Дворянская, 2, 65026, Одесса; e-mail: fedko@onu.edu.ua

**МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАФТАЛЕВЫХ
АНГИДРИДОВ С 1,2-ДИАМИНАМИ (ОБЗОР)**

Систематизированы литературные данные о методах получения и спектральных свойствах продуктов конденсации нафталевых ангидридов с ароматическими и алифатическими 1,2-диаминами, а также об их применении в качестве люминесцентных материалов.

Ключевые слова: 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол, нафталевый ангидрид, *о*-фенилендиамин, люминесценция.

N. F. Fed'ko

Odessa I.I. Mechnikov National University
Dvoryanskaya St. 2., 65026, Odessa, Ukraine; e-mail: fedko@onu.edu.ua

**SYNTHETIC METHODS, PROPERTIES AND APPLICATION
OF CONDENSATION PRODUCTS OF 1,8-NAPHTHALIC
ANHYDRIDES WITH 1,2-DIAMINES (A REVIEW)**

The literary data concerning preparation methods and spectral properties of cyclocondensation products of 1,8-naphthalic anhydrides with aromatic and aliphatic 1,2-diamines and their use as luminescent materials have been summarized. The reaction of 1,8-naphthalic anhydrides with *ortho*-phenylenediamine results in the formation of 1,8-naphthoylene-1',2'-benzimidazoles, which are widely used as materials for luminescent flaw detection, for synthesis of polymers with luminescent color, in organic light emitting diodes, as luminescent sensors for cations of various metals. Moreover, their cytotoxic activity is studied in relation to cells of various tumors.

Acenaphthoquinone or 8-formyl-1-naphthoic acid can also be used as starting materials for synthesis of 1,8-naphthoylene-1',2'-benzimidazoles. The spectral properties of 1,8-naphthoylene-1',2'-benzimidazoles can be varied by the substituent introduction to naphthalene or/and phenyl moieties leading to luminescent materials with blue, green-yellow or red luminescence.

Reaction of 4-substituted naphthalic anhydrides with *o*-phenylenediamine results in mixture of two constitutional isomers due to nonequivalence of two carbonyl groups in starting anhydride. The isomer ratio remains unchanged provided that syntheses are carried out under the same conditions, therefore the luminescent properties of such isomer mixtures are constant.

1,8-Naphthoylene-1',2'-benzimidazoles with electron donating groups in positions 4 or 5 of naphthalene ring can be successfully obtained by nucleophilic aromatic substitution of halogen by amine or alcoholate. The introduction of electron donating substituents to positions 4 or 5 of naphthalene ring results in bathochromic shift of absorption and emission maxima compared to unsubstituted 1,8-naphthoylene-1',2'-benzimidazole, corresponding shift is 10-20 nm larger for 5-isomer than for 4-isomer.

There are few examples of applying amines other than *o*-phenylenediamine for cyclocondensation with naphthalic anhydrides, for instance naphthalene-2,3-diamine and ethylenediamine were used as starting materials.

Key words: 1,8-naphthoylene-1',2'-benzimidazole, naphthalic anhydride, *o*-phenylenediamine, luminescence.

REFERENCES

1. Afanasiadi L.M., Krasovitskiy B.M. *Mono- i bifluorofory*. Kharkov, VNII monokristalov, 2002, 448 p. (in Russian).
2. Qian X., Zhenghua Z., Chen K., Yin Q., Zhu G. *Photoelectric sensitizing effects of 1,8-naphthalimides and 7H-benzimidazo[2,1-a]benz[d,e]isoquinolin-7-ones derivatives on ZnO*. Mater. Chem. Phys., 1989, no 23, pp. 335-339. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(89\)90076-X](https://doi.org/10.1016/0254-0584(89)90076-X).
3. Strzelczyk R., Podsiadly R. *Naphthoylenebenzimidazolone dyes as one-component photoinitiators*. Coloration Technol., 2017, vol. 133, no 2, pp. 178-183. <https://doi.org/10.1111/cote.12266>.
4. Patent CN 107652286 *A three-aryl amine derivatives and organic light-emitting device*. Hui C., Chunxue H., Hai C. Publ. 2.02.2018.
5. Georgiev N., Lyulev M., Alamry K.A., El-Daly S.A., Taib L.A., Bojinov V.B. *Synthesis, sensor activity, and logic behavior of a highly water-soluble 9,10-dihydro-7H-imidazo[1,2-b]benz[d,e]isoquinolin-7-one dicarboxylic acid*. J. Photochem. Photobiol., A, 2015, vol. 297, pp. 31-38. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.09.013>.
6. Liu Z., Peng C., Lu Z., Yang X., Pei M., Zhang G. *A novel fluorescent sensor derived from benzimidazo[2,1-a]benz[d,e]isoquinoline-7-one-12-carboxylic acid for Cu²⁺, Cd²⁺ and PPI*. Dyes Pigm., 2015, vol. 123, pp. 85-91. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.07.027>.
7. Patent US 106728 *Methods and compositions for treating beta-thalassemia and sickle cell disease*. Shen C.; Chou Y., Su T. Publ. 21.04.2016.
8. Bistrzycki A., Risi I. *Über die Einwirkung verschiedener Diamine auf Naphtalsäure-anhydrid*. Helv. Chim. Acta, 1925, bd.8, s.810-820.
9. Yarnell J.E., De La Torre P., Castellano F. N. *Efficient Phosphorescence from Naphthalenebenzimidazole-Coordinated Iridium(III) Chromophores*. Eur. J. Inorg. Chem., 2017, vol. 2017, no 44, pp. 5238-5245. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700669>.
10. Zhang K., Dai Y., Zhang X., Xiao Y. *Synthesis and photophysical properties of three ladder-type chromophores with large and rigid conjugation structures*. Dyes Pigm., 2014, vol. 102, pp. 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.10.030>.
11. Hu J., Zhang G., Shih H., Xiaoping J., Sun P., Cheng C. *Synthesis of a highly phosphorescent emitting iridium(III) complex and its application in OLEDs*. J. Organomet. Chem., 2008, vol. 693, no 16, pp. 2798-2802. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.05.030>.
12. Patent US 284947 *Novel color converter*. Wagenblast G., Send R., Ivanovici S., Dekeyzer G., Koenemann M. Publ. 29.09.2016.
13. Mamada M., Perez-Bolivar C., Anzenbacher P. *Green Synthesis of Polycyclic Benzimidazole Derivatives and Organic Semiconductors*. Org. Lett., 2011, vol. 13, no 18, pp. 4882-4885. <https://doi.org/10.1021/ol201973w>.
14. Ren W.X., Bhuniya S., Zhang J.F., Lee E.H., Lee S.G., Kim J.S. *A new fluorogenic chemodosimetric system for mercury ion recognition*. Tetrahedron Lett., 2010, vol. 51, no 44, pp. 5784-5786. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.08.088>.
15. Claudio-Catalan M.A., Reyes-Gonzalez M.A., Ordonez M. *A versatile synthesis of bicyclic lactams from 1,8-naphthalaldehydic acid: an extension of Meyers' method*. Arkivoc, 2013, vol. 2013, no 4, pp. 413-423. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.p008.321>.
16. Li D., Zhong Z., Zheng G., Tian Z. *A naphthalene benzimidazole-based chemosensor for the colorimetric and on-off fluorescent detection of fluoride ion*. Spectrochim. Acta, Part A., 2017, vol. 185, pp. 173-178. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.05.053>.
17. Zhou M., Chen J., Liu C., Fu H., Zheng N., Zhang C., Chen Y., Cheng J. *Anion binding modes in cis-trans-isomers of a binding site-fluorophore- π -extended system*. Chem. Commun., 2014, vol. 50, no 94, pp. 14748-14751. <https://doi.org/10.1039/c4cc07308h>.
18. Chen Y., Zhao L., Fu H., Rao C., Li Z., Liu C. *Positional isomeric chemosensors: fluorescent and colorimetric cyanide detection based on Si-O cleavage*. New J. Chem., 2017, vol. 41, no 17, pp. 8734-8738. <https://doi.org/10.1039/C7NJ01633F>.
19. Verma M., Luxami V., Paul K. *Synthesis, in vitro evaluation and molecular modelling of naphthalimide analogue as anticancer agents*. Eur. J. Med. Chem., 2013, vol. 68, pp. 352-360. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.07.027>.
20. Krasovitskii B. M., Bolotin B.M. *Organic luminescent materials*. Manheim. Vch., 1988. 310 p.
21. Chyryva V.Ia., Yarmoliuk S.M., Tolkachova N.V., Zemliakov O.Ie. *Orhanichna khimiia*. Lviv: BaK, 2009, 996 p. (in Ukrainian).

22. Dai M., Zhu W., Xu Y., Qian X., Liu Y., Xiao Y., You Y. *Versatile Nitro-Fluorophore as Highly Effective Sensor for Hypoxic Tumor Cells: Design, Imaging and Evaluation*. J. Fluoresc., 2008, vol. 28, no 2, pp. 591-597. <https://doi.org/10.1007/s10895-007-0303-0>.
23. Liu Q., Fang Y., Yi X., Chen R. *Synthesis and Metal Ion Probe Properties of Four 1,8-Naphthalimides*. Asian J. Chem., 2013, vol. 25, no 6, pp. 3325-3327. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13649>.
24. Vasilev A.A., Balushev S., Cheshmedzhieva D., Ilieva S., Castano O.D., Vaquero J.J., Angelova S.E., Landfester K. *Assembly of New Merocyanine Chromophores with a 1,8-Naphthalimide Core by a New Method for the Synthesis of the Methine Function*. Aust. J. Chem., 2015, vol.68, no 9, pp. 1399-1408. <https://doi.org/10.1071/CH15139>.
25. Yang H., Lao Y., Chen J., Wu X. *Syntheses, Structure and Photoluminescence Properties of Silver(I) Complexes with Naphthalene Iminoimides*. Eur. J. Inorg. Chem., 2009, no 19, pp. 2817-2824. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900242>.
26. Adib M., Mohammadi B., Ansari S. Bijanzadeh H. *Solvent-free reaction between acenaphthoquinone, various benzyls and ammonium acetate: synthesis of 9,10-diaryl-7H-benzo[d,e]imidazo[2,1-a] isoquinolin-7-ones*. Tetrahedron Lett., 2011, vol.52, no 18, pp. 2299-2300. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.01.091>.

УДК: 543.4:535.6

О. М. Чеботарьов¹, О. М. Рахлицька¹, Д. В. Снігур¹, Т. М. Щербакова¹,
К. В. Бевзюк², К. В. Снігур¹

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, alexch@ukr.net

²Одеський національний медичний університет

65082, Одеса, пров. Валіховський, 2

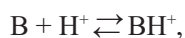
ІОНІЗАЦІЯ ДЕЯКИХ НІТРОГЕНОВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ У ВОДНО-ЕТАНОЛЬНИХ І ВОДНО-АЦЕТОНОВИХ РОЗЧИНАХ

У даній роботі методом потенціометричного титрування визначені константи іонізації (pK_a) морфоліну, бензиламіну та піперидину у водно-етанольних та водно-ацетонних середовищах при різних концентраціях органічного розчинника в системі. Показано, що природа та фізико-хімічні властивості середовища впливають на характер та ступінь зміни електронодонорної здатності досліджуваних нітрогенвмісних органічних основ. Встановлено, що для досліджених сполук при переході від водного середовища до органічного (етанолу або ацетону) величини pK_a закономірно зменшуються при збільшенні вмісту органічного розчинника в системі. Показано, що залежність величин pK_a досліджуваних нітрогенвмісних органічних основ від зворотної величини діелектричної проникності водно-етанольних і водно-ацетонних розчинів прагне до лінійної, що узгоджується з теорією Ізмайлова.

Ключові слова: морфолін, піперидин, бензиламін, потенціометричне титрування, константи іонізації.

Нітрогенвмісні органічні основи (**НОО**) володіють яскраво вираженими електронодонорними властивостями, які проявляються у їх основній природі та обумовлені наявністю вільної електронної пари атома нітрогену. Аліфатичні аміни у порівнянні з ароматичними та гетероциклічними легше приєднують протон і тому є більш сильними основами. До того ж НОО є достатньо токсичними сполуками [1].

Відповідно до теорії Бренстеда-Лоурі протолітичні рівноваги у розчинах НОО (В) можна описати наступною схемою:



та охарактеризувати відповідною константою іонізації (pK_a). Для більшості НОО величини pK_a визначені тільки у водних або чистих неводних розчинниках. Особливий інтерес представляє вивчення зміни електронодонорної здатності НОО у змішаних середовищах різноманітної природи, так як для створення простих методів диференційованого визначення НОО необхідно мати уявлення про їх значення pK_a у широкому інтервалі температур та вмісту органічних розчинників, що впливають на їхні силові показники. Отримання необхідних експериментальних даних ускладнюється, наприклад, вимірами на рівні похибки приладу, що призводить до недостовірності одержуваних результатів. Однією з актуальних

задач постає створення математичних моделей [2], що описують зміну величин pK_a , а отже й протолітичних властивостей досліджуваних НОО при варіюванні складу та характеристик хімічної системи [3, 4].

Нами були обрані такі широко використовувані представники різних класів НОО, як морфолін, бензиламін та піперидин у якості об'єктів дослідження. Дана робота є продовженням опублікованих нами раніше досліджень [5,6], у яких за допомогою методу потенціометричного титрування були визначені константи іонізації аніліну, піридину та октиламіну у водно-етанольних, водно-ацетонових, водно-диметилформамідних та водно-діоксанових середовищах. Для досліджуваних систем [5] побудовано математичні моделі, які несуть прогностичний характер та адекватно описують зміни величини pK_a при варіюванні складу водно-органічного розчину та температури.

Метою даного дослідження є визначення pK_a деяких органічних основ (морфолін, бензиламін, піперидин) у водних, органічних (етанол, ацетон) та водно-органічних розчинах методом потенціометричного титрування.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджувані НОО (морфолін, бензиламін, піперидин) попередньо переганяли під вакуумом, а контроль чистоти отриманих фракцій проводили за показником заломлення на рефрактометрі ИРФ-454. Для визначення pK_a НОО у змішаних розчинниках були приготовлені серії 0,01М водних, етанольних, ацетонових та водно-органічних розчинів НОО зі вмістом етанолу або ацетону 25, 50, 75 об. %. Потенціометричну установку, яка складається з іономіру И-130 з скляним індикаторним електродом ЭСЛ-43-07 та хлорсрібним електродом порівняння ЭВЛ-1 попередньо було відкалібровано з використанням фталатного та боратного буферних розчинів. Для виконання потенціометричного титрування у сухий стакан вносили 20 мл 0,01 М розчину НОО, опускали електроди та титрували 0,1 М розчином хлоридної кислоти порціями по 0,1 мл, а біля точки еквівалентності – по 0,05 мл. Після додання кожної порції титранту чекали до встановлення рівноваги та реєстрували показники приладу. Титрування продовжували до тих пір, поки не встановлювалось постійне значення рН. Величини pK_a розраховували згідно рекомендацій авторів [7].

Величину діелектричної проникності досліджуваних водно-органічних розчинів при відповідній температурі розраховували за рівнянням Зільберштейна:

$$\varepsilon' = \frac{V}{100}\varepsilon_1 + \frac{100-V}{100}\varepsilon_2,$$

де ε' діелектрична проникність розчину, V і ε_1 – об'єм і діелектрична проникність органічного розчинника, $100 - V$ і ε_2 – об'єм і діелектрична проникність води. Використовували величини діелектричної проникності для води (81), етанолу (26) та ацетону (20), взяті із керівництва [8].

Оскільки шкала кислотності не є однаковою для водних та неводних розчинів, вводили відповідну поправку, яка враховує склад водно-органічної системи [9]. Усі використовувані реактиви мали кваліфікацію не нижче «ч.д.а.». Отримані результати опрацьовували з використанням методів математичної статистики.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Варіюючи вміст органічного розчинника у системі, нами були вивчені кислотно-основні властивості НОО у водно-етанольних та водно-ацетонових розчинах. Відповідні константи іонізації досліджуваних НОО в водно-етанольних та водно-ацетонових розчинах узагальнено в таблиці.

Як видно з таблиці, задовільне узгодження визначених нами величин pK_a НОО у водних розчинах з літературними даними [6] вказує на правильність використуваного підходу. З наведених в таблиці даних видно, що визначенні нами значення pK_a НОО у водно-органічних середовищах закономірно зменшується зі збільшенням вмісту (об.%) органічного розчинника.

Таблиця

**Константи іонізації нітрогеновмісних органічних основ
у водно-етанольних та водно-ацетонових розчинах**

Table

**Ionization constants of nitrogen-containing organic bases
in aqueous-ethanolic and aqueous-acetonic solutions**

COPГ*	Етанол-вода			Ацетон-вода		
	Морфолін	Бензиламін	Піперидин	Морфолін	Бензиламін	Піперидин
0	8,62±0,01	9,35±0,01	10,90±0,01	8,62±0,01	9,35±0,01	10,90±0,01
25	8,56±0,01	9,17±0,01	10,61±0,02	8,25±0,01	8,83±0,04	10,10±0,01
50	8,46±0,03	8,85±0,02	10,28±0,03	8,16±0,04	8,48±0,03	10,02±0,01
75	8,37±0,02	8,72±0,03	10,10±0,01	8,06±0,01	7,86±0,01	9,80±0,01
100**	7,40±0,04	7,26±0,02	9,20±0,01	7,50±0,01	6,92±0,02	9,24±0,03

* Вміст органічного розчинника, об. %;

** Для етанолу – 96 об. %.

Для вивчення впливу природи та фізико-хімічних особливостей середовища на кислотно-основні властивості НОО, нами побудовані графічні залежності pK_a від оберненої величини діелектричної проникності змішаних розчинників (див. рисунок).

Залежності величини pK_a НОО від $1/\epsilon$ у водно-етанольних (рисунок а) та водно-ацетонових (рисунок б) розчинах у цілому мають схожий вигляд і прагнуть до лінійності (R^2 0,94÷0,97), що узгоджується з теорією Ізмайлова [10]. Такий вид залежності є свідченням того, що зміна співвідношення компонентів змішаного розчинника і, як наслідок, у цілому діелектричної проникності середовища не призводить до істотної зміни сольватаційних характеристик відносно досліджуваних НОО незалежно від їхньої природи. Слід відмітити, що для досліджуваних у даній роботі НОО при переході від води до органічного розчинника pK_a помітно змінюються, а ΔpK_a досягають 2,43 од.

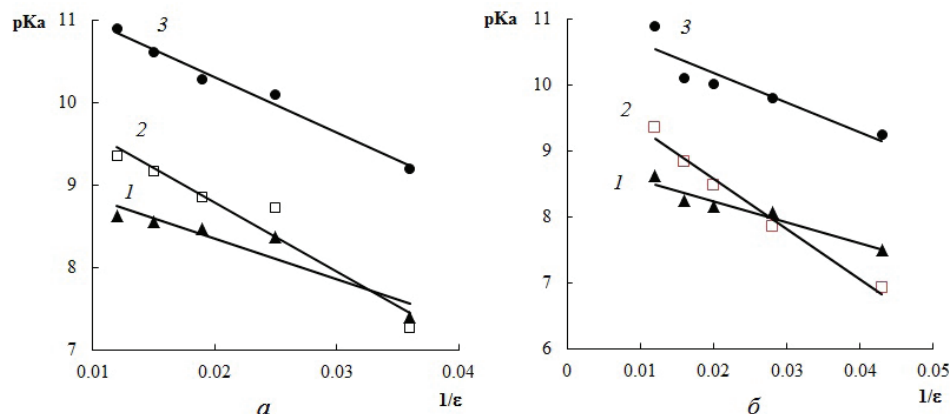


Рисунок.

Залежність pK_a морфоліну (1), бензиламіну (2) і піперидину (3) від оберненої величини діелектричної проникності у водно-етанольних (а) та водно-ацетонових (б) розчинах.

Figure.

Dependence of pK_a of morpholine (1), benzylamine (2) and piperidine (3) on the inverse dielectric permittivity in aqueous-ethanolic (a) and aqueous-acetonic (b) solutions.

Таким чином, використовуючи метод потенціометричного титрування, в даній роботі визначено константи іонізації морфоліну, піперидину та бензиламіну у водно-етанольних та водно-ацетонових середовищах при різних концентраціях органічного розчинника у системі. Показано, що на характер та ступінь зміни електронодонорної здатності досліджуваних нітрогенвмісних органічних основ впливають їх природа і фізико-хімічні властивості середовища. Показано, що при переході від води до органічного розчинника величини pK_a досліджуваних амінів помітно змінюються, а значення ΔpK_a досягають 2,43 од.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шабод Л.М. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде. М.: Медицина, 1973. – 367 с.
2. Солтис М.М., Загордонський В.П. Математичне моделювання у хімії та хімічній технології. Л.: Вид. ЛНУ ім. І.Франка, 2011. – 327с.
3. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1982. – 256 с.
4. Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. – 240 с.
5. Chebotaryov A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Kachan S.V., Chernyi O.S. The electron donating properties of nitrogen-containing organic bases in mixed media // Вісник ОНУ. Хімія. – 2012. – Т. 17, №3. – С. 29-36.
6. Чеботарьов А.Н., Рахлицька Е.М., Чумак Н.В., Снігур Д.В. Електронодонорные свойства азотсодержащих органических оснований в водно-этанольных и водно-ацетоновых растворах // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 3. – С. 80-85. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140865](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140865)
7. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. – 178 с.
8. Hansen C.M. Solubility Parameters: a user's handbook. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. – P. 521.
9. Irving H.M., Rossotti H.S. The calculation of formation curves of metal complexes from pH titration curves in mixed solvents // J. Chem. Soc. – 1954. – P. 2904-2910. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9540002904>
10. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Х.: Изд. ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – 326 с.

Стаття надійшла до редакції 19.05.2020

**А. Н. Чеботарёв¹, Е. М. Рахлицкая¹, Д. В. Снигур¹, Т. М. Щербакова¹,
Е. В. Бевзюк², К. В. Снигур¹**

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: alexch@ukr.net

²Одесский национальный медицинский университет, пер. Валиховский, 2, Одесса, Украина, 65082

ИОНИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ И ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРАХ

В данной работе методом потенциометрического титрования определены константы ионизации (pK_a) ряда азотсодержащих органических оснований различной природы (морфолин, бензиламин, пиперидин) в водно-этанольных и водно-ацетоновых средах при варьировании концентрации (0-100 об. %) органического растворителя в химической системе. Установлено, что для исследованных соединений (морфолин, пиперидин, бензиламин) при переходе от водной среды к органической (этанолю или ацетону) величины pK_a закономерно уменьшаются при увеличении содержания органического растворителя в системе. Показано, что зависимость величин pK_a азотсодержащих органических оснований от обратной величины диэлектрической проницаемости водно-этанольных и водно-ацетоновых растворов стремится к линейной, что согласуется с теорией Измайлова. Отмечено, что изменение соотношения компонентов смешанного водно-этанольного (водно-ацетонового) растворителя и, как следствие, в целом диэлектрической проницаемости химической системы не приводит к существенному изменению сольватационных характеристик водно-органической среды по отношению к исследуемым азотсодержащим органическим основаниям.

Ключевые слова: морфолин, пиперидин, бензиламин, потенциометрическое титрование, константы ионизации.

**A. N. Chebotarev¹, E. M. Rakhlytskaya¹, D. V. Snigur¹, T. M. Scherbakova¹,
K. V. Bevziuk², K. V. Snihur¹**

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine; email: alexch@ukr.net

²Odessa National Medical University, Valikhovskiy lane, 2, Odessa, 65082, Ukraine

IONIZATION OF SOME NITROGEN-CONTAINING ORGANIC BASES IN WATER-ETHANOL AND WATER-ACETONE MEDIA

In this paper, the ionization constants (pK_a) of some nitrogen-containing organic bases (morpholine, piperidine and benzylamine) in water-ethanol and water-acetone media at various concentrations of organic solvent in the system has been determined by the potentiometric titration method. It was established that the value of pK_a of nitrogen-containing organic bases in aqueous-organic media naturally decreases with increasing content of organic solvent in the system. It was shown that their nature (aromatic or heterocyclic) and the physico-chemical properties of the medium are significantly influenced by the nature and degree of change in the electron donor ability of the nitrogen-containing organic bases studied. It should be noted that for the studied nitrogen-containing organic bases (morpholine, piperidine and benzylamine),

when passing from an aqueous medium to an organic one (ethanol or acetone), the pK_a values naturally decrease with an increase in the content of the organic solvent in the system. In general, in the transition from an aqueous medium to an organic one (ethanol or acetone), a change in pK_a can reach 2.43 units. It was established that the dependence of the values of pK_a of nitrogen-containing organic bases which were determinate via potentiometric titration method on the inverse of the dielectric constant of water-ethanol and water-acetone solutions tends to be linear, consistent with Izmailov's theory. Thus, we can conclude that the change in the ratio of the mixed solvent components and, as a result, in general, dielectric permeability of the medium does not lead to a significant change in the solvation characteristics of the nitrogen-containing organic bases studied.

Keywords: morfoline, piperidine, benzylamine, potentiometric titration, ionization constants.

REFERENCES

1. Shabad L.M. *O tsirkulyatsii kantserogenov v okruzhayushchey srede* [On the circulation of carcinogens in the environment]. Moscow, 1973, 367 p. (in Russian)
2. Soltys M.M., Zakordons'kyj V.P. *Matematychni modeljuvannja u himii 'ta himichnij tehnologii'* [Mathematical modeling in chemistry and chemical engineering]. L'viv, 2011, 327 p. (in Ukrainian)
3. Kreshkov A.P. *Analiticheskaja himija nevodnyh rastvorov* [Analytical chemistry of non-aqueous solutions]. Moscow, 1982, 256 p. (in Russian)
4. Fialkov Ju.A. *Rastvoritel' kak sredstvo upravlenija himicheskim processom* [Solvent as a means to control a chemical process]. Saint Petersburg, 1990, 240 p. (in Russian)
5. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Kachan S.V., Chernyi O.S. *The electron donating properties of nitrogen-containing organic bases in mixed media*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2012, vol. 17, no 3, pp. 29-36.
6. Chebotarev A.N., Rakhlitskaya E.M., Chumak N.V., Snigur D.V. *Jelektronodonornye svojstva azotsoderzhashhih organicheskikh osnovanij v vodno-jetanol'nyh i vodno-acetonovyh rastvorah* [Electron-donating properties of nitrogen-containing organic bases in water-ethanol and water-acetone solutions]. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2018, vol. 23, no 3, pp. 80-85. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140865](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140865) (in Russian)
7. Albert A., Sargent E. *Ionization constants of acids and bases*. New York, 1962, 178 p.
8. Hansen C.M. *Solubility Parameters: a user's handbook*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007, 521 p.
9. Irving H.M., Rossotti H.S. *The calculation of formation curves of metal complexes from pH titration curves in mixed solvents*. J. Chem. Soc., 1954, pp. 2904-2910. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9540002904>
10. Mchedlov-Petrosjan N.O. *Differencirovanie sily organicheskikh kislot v istinnyh i organizovannyh rastvorah* [Differentiation of the strength of organic acids in true and organized solutions]. Har'kov, 2004, 326 p. (in Russian)

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. «Вісник Одеського національного університету. Хімія» здійснює такі типи публікацій:

- 1) наукові статті,
- 2) короткі повідомлення,
- 3) матеріали конференцій,
- 4) бібліографії,
- 5) рецензії,
- 6) матеріали з історії науки.

1.2. У певному конкретному випуску один автор має право надрукувати тільки одну самостійну статтю.

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

1.4. До редакції «Вісника ...» подається:

1. Текст статті з анотацією – 2 роздрукованих примірники (рисунок та підписи до них, таблиці розміщувати по тексту після першого посилання на них);

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

6. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на диску у редакторі Word (кегель 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм).

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).

2.5. Висновки (у разі необхідності).

2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСУ. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

3.1. Граничний обсяг статті – 12 сторінок, 6 рисунків, 4 таблиці, 20 джерел у списку літератури; листів в редакцію – 4 сторінки; оглядів – 20 сторінок (оглядові статті замовляються редколегією).

3.2. Послідовність друкування окремих складових наукової статті має бути такою:

1. УДК – зліва.

2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) – нижче УДК зліва.

3. Назва наукової установи (в тому числі відділу, кафедри, де виконано дослідження).

4. Повна поштова адреса (за міжнародним стандартом), E-mail (обов'язково), телефон для співпраці з авторами на окремому аркуші.
5. Назва статті. Вона повинна точно відбивати зміст дослідження, бути короткою, містити ключові слова.
6. Анотація мовою оригіналу друкується перед початком статті після інтервалу 20 мм від лівого поля.
7. Під анотацією друкуються ключові (основні) слова (не більше п'яти, мовою оригіналу статті).
8. Текст статті і список літератури.
9. Анотації друкуються на окремих аркушах паперу та включають: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, текст анотації та ключові слова. Кожна публікація не англійською мовою супроводжується анотацією англійською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова. Кожна публікація не українською мовою супроводжується анотацією українською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова.

3.3. Другий екземпляр статті повинен бути підписаний автором (або авторами).

4. МОВНЕ ОФОРМЛЕННЯ ТЕКСТУ: ТЕРМІНОЛОГІЯ, УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ, ПОСИЛАННЯ, ТАБЛИЦІ, СХЕМИ, РИСУНКИ

4.1. Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну українську наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

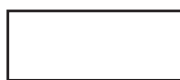
4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі аббревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

4.3. Посилання на літературу подаються у тексті статті, обов'язково у квадратних дужках, арабськими цифрами. Цифра в дужках позначає номер публікації у списку літератури.

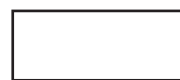
4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графі, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на диску – файли з розширенням tif, psx, jpg, bmp). Підписи на них повинні бути короткими, їх слід по можливості замінити цифрами чи буквами, котрі розшифровуються в підписах до них; криві нумеруються арабськими цифрами. Однотипні криві повинні бути виконані в однаковому масштабі на одному рисунку. Рекомендується застосовувати декілька масштабних шкал для об'єднання різних кривих в один рисунок. Зображення на рисунках структурних та других формул небажано. Всі ілюстрації повинні бути пронумеровані в послідовності, яка відповідає згадуванню їх у рукописі, та номерами прив'язані до підпису-ночних підписів.

При об'єднанні декількох рисунків чи фотографій в один рисунок рекомендується позначати кожен з них прописними літерами знизу. Наприклад:



a



b

Рис. Підпис рисунку.

4.6. У розділі «Результати досліджень» (якщо цей розділ не поєднаний з «Аналізами результатів», див. 2.4.) необхідно викласти лише виявлені ефекти без коментарів – всі коментарі та пояснення подаються в «Аналізі результатів». При викладі результатів слід уникати повторення змісту таблиць та рисунків, а звертати увагу на найважливіші факти та певні закономірності, що з них випливають.

4.7. У розділі «Аналіз результатів» необхідно показати причинно-наслідкові зв'язки між встановленими ефектами, порівняти отриману інформацію з даними літератури і наголосити на виявлених нових даних. При аналізі слід посилається на ілюстративний матеріал статті. Аналіз має закінчуватися відповіддю на питання, поставлені у вступі.

5. ЛІТЕРАТУРА

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідної публікації. Він оформлюється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування та оформлюються за правилами ВАКУ. Список літератури подається з зазначенням ініціалів та прізвищ всіх авторів (не допускаються записи та інші, и др., et al.). Слід привести DOI для тих видань, для котрих він доступний.

Приклади бібліографічних описів

Книги, монографії

1. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
2. *Очистка* производственных сточных вод / Под ред. Ю.И. Турского. – Л.: Химия, 1967. – 331 с.
3. *Скопенко В.В., Григорьева В.В.* Координационная химия. Практикум. – К., 1984. – 232 с.
4. *Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A., Weiss E.T.* Organic Analysis. Vol.1. – New York, 1953. – P. 127.

Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. Андреев А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. – 1998. – Т.20, №3. – С. 311-316.
3. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1995. – Vol. 90, N 4. – P. 153-158. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04093-u](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(95)04093-u).

Збірки

1. *Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.* Особенности динамики адсорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // Сб научн. тр. Международной. научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». Т.1. – Одесса, 2001. – С.193-195.
2. *Хома Р.С., Гавриленко М.І., Нікітін В.І.* Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. – Київ, 2001. – С. 91.

3. *Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya.* Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition // International symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts. – Quebec (Canada), 2000. – P.31.

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

1. *Пат. 4894296* США, МКИ Н 01 М 4/00. Cathod for zinc air cells / A. Borbely, G. Molla; Duracell Inc. – № 113708. Заявл. 27.10.87; Опубл. 16.01.90.

Автореферати дисертацій

1. *Скороход Л.С.* Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафталинсульфокислот // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Одесса, 1991. 21 с.

Депоновані наукові роботи

1. *Чеботарев А.Н., Малахова Н.М.* Активизация мыслительной деятельности студентов в процессе обучения аналитической химии. Одесса: Деп. НИИ ПВШ № 161, 1987.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES

Список літератури в латиниці – References подається в кінці статті

Опис статті із журналу:

Author A.A., Author B.B., Author C.C. Title of article (транслітерація). Title of Journal (переклад англійською), 2005, vol. 10, no. 2, pp. 49-53.

Приклад

Zagurenko A.G., Korotovskikh V.A., Kolesnikov A.A., Timonov A.V., Kardymon D.V. *Technical and economic optimization of hydrofracturing design*. Neftyanoe khozyaistvo, Oil Industry, 2008, no. 11, pp. 54-57 (in Russian).

Опис статті із електронного журналу:

Swaminathan V., Lepkoswka-White E., Rao B.P. *Browsers or buyers in cyberspace? An investigation of electronic factors influencing electronic exchange*. Journal of Computer-Mediated Communication, 1999, vol. 5, no. 2. Available at: <http://www.ascusc.org/jcmc/vol5/issue2/> (Accessed 28 April 2011).

Опис статті з DOI:

Zhang Z., Zhu D. *Experimental research on the localized electrochemical micro-machining*. Russian Journal of Electrochemistry, 2008, vol. 44, no. 8, pp. 926-930. <http://dx.doi.org/10.1134/S1023193508080077>

Опис матеріалів конференцій:

Usmanov T.S., Gusmanov A.A., Mullagalin I.Z., Muhametshina R.Ju., Chervyakova A.N., Sveshnikov A.V. *Features of the design of field development with the use of hydraulic fracturing*. Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Novye resursosberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi» [Proc. 6th Int. Symp. «New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact»]. Moscow, 2007, pp. 267-272. (in Russian).

Опис книги (монографії, збірки):

Kanevskaya R.D. *Matematicheskoe modelirovanie gidrodinamicheskikh protsessov razrabotki mestorozhdenii uglevodorodov* [Mathematical modeling of hydrodynamic processes of hydrocarbon deposit development]. Izhevsk, 2002. 140 p. (in Russian).

Izvekov V.I., Serikhin N.A., Abramov A.I. *Proektirovanie turbogeneratorov* [Design of turbo-generators]. Moscow, MEI Publ., 2005, 440 p. (in Russian).

Latyshev, V.N., Tribologiya rezaniya. Kn. 1: *Friktsionnye protsessy pri rezanie metallov* (Tribology of Cutting, Vol. 1: Frictional Processes in Metal Cutting), Ivanovo: Ivanovskii Gos. Univ., 2009. (in Russian).

Опис дисертації чи автореферату дисертації:

Semenov V.I. *Matematicheskoe modelirovanie plazmy v sisteme kompaktnyi tor*. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Mathematical modeling of the plasma in the compact torus. Dr. phys. and math. sci. diss.]. Moscow, 2003. 272 p. (in Russian).

Grigor'ev Iu.A. *Razrabotka nauchnykh osnov proektirovaniia arkhitektury raspredelennykh sistem obrabotki dannykh*. Diss. dokt. tekhn. nauk [Development of scientific bases of architectural design of distributed data processing systems. Dr. tech. sci. diss.]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 1996. 243 p. (in Russian).

Опис патенту:

Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Fil-ter Materials*. Patent UA, no 113022, publ. 10.01.2017 (in Ukrainian)

На сайті <http://www.translit.ru/> можна безкоштовно скористатися програмою транслітерації російського тексту в латиницю. Програма дуже проста, її легко використовувати як для готових посилань, так і для транслітерації різних частин описань.

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.

6.1 **Анотація** (коротка стисла характеристика змісту праці) подається мовою статті, містить не більше 50 повнозначних слів і передує (окремим абзацом) основному тексту статті.

6.2 **Резюме** (короткий висновок з основними положеннями праці) подаються двома мовами (виключаючи мову статті), кожне містить не більше 50 повнозначних слів і друкується на окремому аркуші.

6.3 **Колонтитул** (короткий або скорочений чи видозмінений заголовок статті для друкування зверху на кожній сторінці тексту праці) подається мовою статті разом із прізвищем та ініціалами автора на окремому аркуші.

6.4 **Авторське резюме** (реферат) подається англійською мовою окремим файлом та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та ключові слова.

Авторське резюме є коротким резюме більшої за обсягом роботи, що має науковий характер, може публікуватися самостійно, отже має бути зрозумілим без звернення до самої публікації. З авторського резюме читач повинен визначити, чи варто звертатися до повного тексту статті для отримання більш докладної інформації.

Авторське резюме до статті є основним джерелом інформації у вітчизняних та зарубіжних інформаційних системах і базах даних, що індексують журнал.

Авторське резюме розміщується на сайті журналу для загального огляду в мережі Інтернет та індексується мережевими пошуковими системами.

Авторське резюме англійською мовою включається в англomовний блок інформації про статтю, який завантажується на англomовний варіант сайту журналу і готується для зарубіжних реферативних баз даних і аналітичних систем (індексів цитування).

Авторське резюме повинне містити істотні факти роботи, і не повинне перебільшувати або містити матеріал, який відсутній в основній частині публікації.

Рекомендується структура анотації, що повторює структуру статті і включає вступ, мету і завдання, методи, результати, висновок (висновки).

Однак предмет і тема дослідження вказуються в тому випадку, якщо вони не зрозумілі з заголовку статті; метод або методологію проведення роботи доцільно описувати в тому випадку, якщо вони відрізняються новизною або представляють інтерес з точки зору даної роботи.

Результати роботи повинні описуватись точно і інформативно. Наводяться основні теоретичні та експериментальні результати, фактичні дані, виявлені взаємозв'язки і закономірності. При цьому віддається перевага новим результатам і даним довгострокового значення, важливим відкриттям, висновкам, які спростовують існуючі теорії, а також даним, які, на думку автора, мають практичне значення.

Висновки можуть супроводжуватися рекомендаціями, оцінками, пропозиціями, гіпотезами, описаними в статті.

Відомості, що містяться в заголовку статті, не повинні повторюватися в тексті авторського резюме. Слід уникати зайвих вступних фраз (наприклад, «автор статті розглядає...»). Історичні довідки, якщо вони не становлять основний зміст документа, опис раніше опублікованих робіт і загальновідомі положення в авторському резюме не наводяться.

У тексті авторського резюме слід вживати синтаксичні конструкції, властиві мові наукових і технічних документів, уникати складних граматичних конструкцій.

Авторське резюме повинне містити ключові слова з тексту статті.

Скорочення і умовні позначення, крім загальноновживаних, застосовують у виняткових випадках або дають їх розшифровку та визначення при першому вживанні в авторському резюме.

Текст авторського резюме повинен бути зв'язаним з використанням слів «отже», «більш того», «наприклад», «в результаті» і т.д. («Consequently», «moreover», «for example», «the benefits of this study», «as a result» etc.), розрізнені положення повинні логічно впливати один з іншого. Необхідно використовувати активний, а не пасивний залог, тобто «The study tested», але не «It was tested in this study» (часта помилка російських анотацій).

Текст авторського резюме повинен бути лаконічним і чітким, вільним від другорядної інформації, зайвих вступних слів, загальних і незначущих формулювань.

В авторському резюме не робляться посилання на номер публікації в списку літератури до статті.

Обсяг тексту авторського резюме визначається змістом публікації (обсягом відомостей, їх науковою цінністю та/або практичним значенням), але не повинен бути менше 100-250 слів (для російськомовних публікацій рекомендується більший об'єм).

Згідно Наказу МОН України № 975 від 11.07.2019 р. науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія» входить до Переліку наукових фахових видань України (категорія «Б»), в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук.

Статті приймаються до друку після попереднього рецензування.

Редколегія має право редагувати текст статей, рисунків та підписів до них, погоджуючи відредагований варіант з автором, а також не приймати рукописи, якщо вони не відповідають вимогам наукового журналу «Вісник Одеського національного університету. Хімія».

Рукописи статей, що прийняті до публікування авторам, не повертаються.

Верстка В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 25.06.2020 р. Формат 70х108/16.
Ум. друк. арк. 9,63. Тираж 100 прим. Зам. № 2107.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Свідцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39
e-mail: druk@onu.edu.ua